



This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

### Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

- + *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.
- + *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.
- + *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.
- + *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

### About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at <http://books.google.com/>

NYPL RESEARCH LIBRARIES



3 3433 06906686 2







VDA

Jahre







VL2A

Jahrest









# JAHRES-BERICHT

ÜBER DIE LEISTUNGEN

DER

# CHEMISCHEN TECHNOLOGIE

FÜR DAS JAHR

1871.

Herausgegeben

VON

**Rudolf Wagner**

Dr. der Staatswirtschaft und der Philosophie, ordentl. öffentl. Professor der Technologie  
an der k. Universität Würzburg.

XVII. oder Neue Folge II. Jahrgang.

Mit 120 Holzschnitten.

---

Leipzig

Verlag von Otto Wigand.

1872



# Inhalt.

## I. Gruppe.

### Chemische Metallurgie.

(Seite 1—200.)

Thallium 1. Darstellung desselben im Grossen nach M. Schaffner 1.  
Natrium 3. Anwendungen desselben nach Springmühl 3. nach Lawrence-Smith 3.  
Aluminium 3. Aluminiumgewichte nach Phipson 3.  
Eisen 3. A. *Roheisenerzeugung. I. Eisenerze, Probiren und Reinigen desselben; Roheisen- und Schlackenanalysen.* Bestimmung des Kohlenstoffs nach Hermann 3. (Probe von Eggertz 4. Probe von Elliott 4.) Kohlenstoff und Silicium im Roheisen nach Snellers 8. Phosphor im Roheisen, Stahl und Stabeisen nach Kessler 12. Schwefel im Roheisen nach Elliott 13. Mangan im Spiegeleisen nach Spear Parker 13. Reinigen der Eisenerze von Phosphorsäure von Jacobi 13. II. *Schmelzvorrichtungen, Darstellung von Roheisen.* Kokende Steinkohlenöfen nach Ferrié 15. nach Brown 15. Hohofenbetrieb mit rohen Steinkohlen zu Gleiwitz in Oberschlesien 16. Neues System der Hohofenconstruction von Gebr. Büttgenbach 16. Studien über den Hohofen nach C. Schinz 18. Ersparniss an Koks bei Hohöfen durch stärkere Winderhitzung und Vergrösserung der Hohöfen nach Cochrane 18. Verbesserungen beim Erhitzen der Gebläseluft nach Cowper 19. Neue Hohöfen zu Newport bei Middlesborough 19. Notizen über die Adalbert-Eisenhütte in Kladno nach Zeman 20. Wirkung der Wärme in den Hohöfen 20. Eisenhütten am Harze nach Jüngst 20. Analysen von Ofenbruch aus den Hohöfen von Stenay 21. Einrichtung zum Ablöschen der Hohofenschlacken von d'Adelswärd 21. Apparat zum Heben und Senken des Gichtbutes bei Hohöfen nach Wrightson 21. Verhüttung der Röstrückstände der Pyrite nach E. Richters 21. Verhüttung titanhaltiger Eisenerze nach Burkart 27. Legirungen von Eisen und Mangan nach F. Kohn 27. nach Henderson 30. nach Thomson 32. nach Willans 33. nach Brown 33. III. *Eisengiesserei, Veredelung von Eisengegenständen.* Theorie des Hartgusses nach Dürre 33. Kupolöfen nach Krigar 35. nach Dürre 36. Betrieb und calorische Statik der Flammenöfen zum Giessereibetriebe nach Dürre 36. Darstellung des schmiedbaren Gusses nach Dürre 41. Rolle der Kohle in der Förmerei nach Ledebur 48. Glühöfen zum Adouciren gusseiserner Gegenstände nach Terwick 49. IV. *Statistica über Eisenproduktion.* Amerikanische Eisenproduktion 53. Eisenproduktion von Elsass-Lothringen. 54.



- B. Stabeisenerzeugung.** Stabeisenfabrikation in England von Nasse 54. (Feinen des Roheisens 54. Richardson's Process 56. Puddelofen von Jones, Howson und Gjer 57. Wilson's Puddelofen 58. Puddeln mit Generatorgasen 58. Regenerativöfen 58. Puddelmaschinen 60. Ellershausen-Process 61). Röhren für den Puddelprocess nach Ponsard 64. Puddeln in gewöhnlichen Öfen und in solchen mit Siemens' Gasregeneratoren 66. Dampfpuddelofen nach Klüpfel 71. Henderson's Process nach Tunner 72. nach Anderen 73. Darstellung von Stabeisen aus phosphorhaltigstem Roheisen nach Th. Scheerer 77. Eisenhüttenwesen in den Vereinigten Staaten und den Ellershausen-Process in Nordamerika von G. Klüpfel 77. Chemische Theorie des Ellershausen-Processes von Sterry Hunt 77. Verfahren der Darstellung von Schmiedeeisen von Girard und Poulain nach Springmühl 78. Schmelzen von Eisen und Stahl nach Parker und Sutherland 78. Verbranntes Eisen nach Williams 78. Spaltung des Kohlenoxydes unter dem combinirten Einflusse von Eisen und Eisenoxyd nach Gruner 79. Einwirkung des Wasserdampfes auf Eisen und des Wasserstoffs auf Eisenoxyd nach H. Deville 81.
- C. Stahlerzeugung.** Fortschritte in der Stahl- und Eisenindustrie nach H. Bessemer 81. (Henderson's Methode des Reinigens des Eisens mit Fluorverbindungen 82. Sherman's Reinigungsverfahren mit Jodverbindungen 82. Guss unter hydraulischem Druck von Whitworth 82). Combination des Bessemer- u. Martinverfahrens nach Brenner 84. Schattenseiten des Martinprocesses 86. Martinstahl nach Noblet 87. Martin's Methode zu Lesjöfors in Schweden nach Uhr 87. Reduktion von Eisenerzen zum Zwecke der Darstellung von Stahl nach Siemens 87. Verfahren der Stahlfabrikation nach Mason u. Parkes 87. nach W. Hackney 88. nach Larkin, Leighton u. White 88. nach Bérard 88. Stahlofen nach Peters 89. Bessemerwerk in Seraing nach Dürre 91. Chemische Vorgänge beim Bessemeren nach Dutton 93. Spectrum der Bessemerflamme nach Silliman 93. nach Spear Parker 94. nach Marshall Watts 94. nach Roscoe 94. Heutiger Zustand der Stahlindustrie in Deutschland 95.
- Silber 97.** Entsilberung des Werkbleies durch Zink nach Wedding u. Bräuning 97. nach Balling 99. nach E. Kopp 99. nach H. Rössler 99. nach Landsberg 99. nach Balbach 99. Pattinsoniren mit Wasserdampf nach Lucca 100. Trennung des Silbers vom Kupfer nach Claudet 100. Stetefeldt's Röstofen 101. Tessié du Motay's Verfahren der Silber- und Goldgewinnung nach Widemann 103. Pfannamalgamation (Washoe-Process) nach Adams 105. Silberextraction aus Schwarzkupfer durch Kochsalzlaugerei nach Kerpely 106. Kröncke's Verfahren der Amalgamation in Chile nach Eich 112. Spröde gewordenes Silber nach Church und Warrington 114. Chemische Veränderungen am Hildesheimer Silberfunde nach Schertel 116. Analyse von Schweizer Münzen nach Klaye und Deus 117.
- Gold 118.** Anwendung amalgamirter Platten bei der Goldamalgamation nach Keith 118. Mangelnde Amalgamirbarkeit des Goldes bei Anwesenheit von Schwefel nach Skey 121. Behandlung der Gold- und Silbererze nach Ramdor 122. Notizen über Mühlgold aus Gastein nach Priwoznik 123. Ermittlung geringer Mengen von Gold nach Skey 123. Modificirte Goldprobe nach Merrick 123. Neues Verfahren der Gold- und Silbersecheidung nach Gutzkow 124. Goldsecheidung auf den Freiburger Hütten nach Kast und Bräuning 126. Einfluss fremder Stoffe auf die Geschmeidigkeit des Goldes nach Chandler Roberts 126.
- Kupfer 126.** Hydrometallurg. Kupfergewinnung nach Sterry Hunt und Douglas 126. Behandlung der Erze mit Eisenchlorid nach E. Kopp 132. Gewinnung des Kupfers aus den Rückständen kupferhaltiger Pyrite zu Newcastle nach Clapham und R. Wagner 134. Kupferextraction mit Eisenchlorür und Eisenchlorid 138. Rundschaftöfen für den Kupferhüttenbetrieb nach Khuen 139. Rosten der Kupferkiese nach Tessié du Motay 143. Raffiniren des Kupfers mittelst Wasserdampf nach Wedding 145. Verarbeitung von Kupfer durch Bessemer nach v. Jossa und Laletin 154. Darstellung von Metallen aus ihren

- Silicaten nach Kagenbusch 154. Extraction des Kupfers nach Baggs 154. aus kupferhaltigen Pyriten nach Down 154. Garmachen des Kupfers nach Guillemin 154. Verhalten von Kupferrohlechen auf Schwarz- und Garkupfer im Flammofen nach v. Ritinger 155. Analyse von raffinirtem chilen. Kupfer 155. Kupferhüttenwesen Englands nach Leuschner 155.
- Kupferlegirungen** 157. Talmigold nach Cl. Winkler 157. Kupfermangan nach Allen 161. nach v. Schrötter 162. Phosphorbronze nach Montefiori-Levy u. Künzel 162. nach C. Bender 163. Zapfenlagermetall nach Nivoit und Létrange 163. nach Hoyle 163. Goldähnliche Legirung 163. Krystallisirtes Messing nach Al. Bauer 164. Patina auf Bronze und Eisen nach Elster 164. Verkupferung von Messing nach C. Puscher 164. Blaue Bronzefarben nach Conradty 165. Verzinnen von Kupfer, Messing und Eisen auf kaltem Wege nach Stolba 165. Löthen mit Gas nach Cl. Winkler 166. Prüfung von Metallen und Legirungen nach G. Bischof 170. Prüfung der Reinheit geschmolzener Metalle nach Quincke 173. — *Preisfrage* 174.
- Münzwesen** 174. Deutsches Münzsystem 174.
- Galvanotechnik** 179. Matrizen organischer Natur nach Hanisch 179. Verzinnung der Metalle nach Bingham 180. Vergoldung von Eisen und Stahl nach Haseltine 180. Versilbern von Bleiröhren nach Towle 181.
- Zink** 182. Röstung blendiger Erze nach Kast und Bräuning in Freiberg 182. Analysen von Zink 183. Gegenstände von Zink mit Eisen zu versehen nach Puscher 183. Bestimmung des Zinks auf verzinktem Eisen nach Bruce Warren 183.
- Blei** 184. Röstung der bleiischen Erze nach Kast und Bräuning 184. Blendehaltiger Bleiglanz auf nassem Wege nach Spence 184. Storer's Verfahren der Bleiglanzprüfung nach Clark 185. Chines. Verfahren der Bleiglättereduction nach J. Percy 185. Oberharzer Bleie nach Hampe 185. Bleiberger oder Kärthner Blei nach Mitteregger 189. Bleilegirungen nach Al. Bauer 189. Bleiröhren mit Zinnmantel nach Haines 190.
- Nickel und Kobalt** 190. Vernickeln nach Stolba 191. Vernickeln und Verkobalten von Eisen nach Nagel 193. Nickelplattirung der Schraubenbolzen nach Scofield 193. Nickellegirung nach Morfit 194.
- Zinn** 194. Gefährlichkeit von bleihaltigem Zinn nach Pleischl 194.
- Arsen** 195. Fabrikation der Arsenikalien in Freiberg nach Kast und Bräuning 195.
- Platin** in Californien nach Wöhler 196. Legirung von Platin und Blei nach Al. Bauer 196.
- Metallurgische Literatur:** 1) J. Lowthian Bell, Eisenhohöfen 197. 2) de Koninck et Ed. Dietz, Analyse chimique appliquée à l'industrie de fer 198. 3) E. F. Dürre, Giessereibetrieb 198. 4) Kerpely, Bericht über die Fortschritte der Eisenhütten-Technik 199. 5) Bergkalender pro 1871 199. 6) Bruno Kerl, Muspratt's Chemie 199. 7) Reichenecker, Geschwefelte Golderze in Colorado 199. 8) Ch. Schinz, Researches of the Blast Furnace 200. 9) Annual Report of the Deputy of the Mint 200. 10) P. v. Tunner, Eisenindustrie Russlands 200. 11) Wedding, Grundriss der Eisenhüttenkunde 200.

## II. Gruppe.

### Chemische Fabrikindustrie.

(Seite 201—277.)

- Schwefel** 201. Amorpher Schwefel nach R. Weber 201. Menge des Arsens in den Pyriten nach Smith 207. Schwefelgewinnung aus den Sodarückständen nach Abel 208.

- Schwefelsäure** 208. Röstung schwefelhaltiger Erze nach R. Hasenclever 208. In Freiberg übliche Röstöfen nach Kast und Bräuning 217. Verhüttung der Röstrückstände nach E. Richters 218. Einwirkung der schwefligen Säure auf Metalle nach Schweitzer 218. Schweflige Säure nach Scott 218. Verbindung von Schwefelsäure mit Salpetersäure nach R. Weber 219. Wiedergewinnung der salpetrigen Säure in der Schwefelsäurefabrikation nach G. Lunge 221. Reactionen zwischen salpetriger Säure und Harnstoff nach Claus 225. Verluste an Salpetersäure in der Schwefelsäurefabrikation nach R. Weber 225. Schwefelsäurefabrikation nach Wigg 226. nach Lowry 226. nach Deacon 226. nach Spence 226. Concentriren der Schwefelsäure nach Stoddard 227. nach Bode 227. nach Galletly 227. Rauchende Schwefelsäure nach E. V. Jahn 227.
- Schwefelwasserstoffgas** nach J. Galletly 228.
- Schwefelkohlenstoff** nach Ballo 229. nach Wartha 229. Löslichkeit des Schwefelkohlenstoffs in Alkohol nach Tuschmidt und Follenius 229. Anwendungen des Schwefelkohlenstoffs nach Haedicke 230. Wachsfirnisse und Wachspapier mittelst Schwefelkohlenstoff 230.
- Sodafabrikation** 230. Rotirende Sodaöfen nach Lunge 230. Verbesserung der Sodafabrikation nach Honigmann 238. Reinigen der Sodalauge mit Zinkoxyd nach Parnall 238. Construction von Sulfatöfen nach Smith und Lunge 238. Verwerthung der Sodarückstände nach Schaffner 242. nach Fr. Schott 242. Ausbeute an Soda aus Sulfat nach Glover 242. Natron und seine Verbindungen nach J. L. Smith 242. Reinigen von Aetznatron nach Swager 243. Soda aus Aluminat nach Johnson 243. Allgemeines über Sodabereitng nach Scheurer-Kestner 243. Apparat zum Auslaugen nach v. Schwind 243.
- Chlor und Salzsäure** 243. Deacon's Verfahren der Chlordarstellung 243. nach Thomson 249. nach Hurter 249. Weldon's Process der Chlorentwicklung 250 u. 252. Darstellung des Chlors nach Tessié du Motay 255. Regeneration des Mangansuperoxydes nach Abel 255. Chlorometrie nach Biltz 255. nach Herreshoff 256. nach Smyth 257. nach Graeger 257. Darstellung von Salzsäure nach Baker 257. Verhalten der Arsensäure gegen Salzsäure nach Mayrhofer 257.
- Brom** 258. Spec. Gewicht der Bromwasserstoffsäure nach Wright 258. Brom in der analyt. Chemie nach Kämmerer 259. Bromproduktion nach Chandler 259.
- Jod** 259. Verunreinigung des Jods mit Jodcyan nach Wittstein und Sticht 259. Spec. Gewicht der Jodwasserstoffsäure nach Wright 260.
- Salpetersäure** 260. Darstellung derselben nach Tessié du Motay 260. nach Johnson u. Baker 261.
- Phosphor** 261. Schweflige Säure auf Phosphate nach Gerland 261. Untersuchung der Phosphorite und Chemie der Superphosphate nach Fresenius, J. König und Birnbaum 261.
- Sauerstoffgas** 261. Erzeugung desselben nach H. Vogel 261. nach J. Philipps 263. *Literatur*: J. Philipps, der Sauerstoff 264.
- Wasserstoffgas** 264. nach H. Vogel 264.
- Kohlenstoff** 264. Geschichte desselben nach Berthelot 264. Graphit aus Steiermark nach J. Stingl 265. Verwerthung der Gährungskohlensäure nach E. Pfeiffer 267. Reinigen der Kohlensäure nach E. Pfeiffer 267.
- Anhang*: Die Aräometerskalen nach Gerlach 267. *Preisfragen* 275. Nachtrag zu Seite 208 (Regeneration des Schwefels aus den Sodarückständen nach L. Mond 276).

## III. Gruppe.

## Chemische Präparate.

*α) Anorganische Präparate.*

(Seite 278—364.)

- Ammoniak und Ammoniaksalze 278. Verwerthung der Ammoniaksalze aus dem Gaswasser nach Mc. Niel und Wheaton 278. Schwefelcyankalium in den Ammoniaksalzen des Handels nach Warrington 278. Emphyreumafreier Ammoniakliquor nach Schering 279.
- Kalisalze 279. Stassfurter Kalisalz-Industrie nach Theodor Becker 279. (Chlorkaliumdarstellung 279. Löserückstände 291. Düngesalz 291. Bromfabrikation 292). Gewinnung von Kalisalzen nach Lake und Bachet 293. Sylvin und Kainit von Kalucz nach Jacot 293. Potasche aus Wollschweiss nach Lawrence Smith 293. Trocknen von Jodkalium nach Petterson 293.
- Kochsalz 294. Steinsalzähnliche Salzwürfel nach Buchner 294. Salzgewinnung in New-York nach Newton und Buchanan 294. Künstliche Darstellung von Kochsalz in Metz 294. Astrakanit in Stassfurt nach Lössner 295. Salzlager in Sperenberg 295. in Inowracław 296. Salzproduktion Lothringens 297. Salzverhältnisse der Union 298. Salzproduktion und Salzsteuerverhältnisse Deutschlands 299. Salzsteuer im Zollverein 299. Salinenverhältnisse Deutschlands nach Hellmann 299. *Literatur*: Reinwarth, Steinsalzlagerung in Stassfurt 299.
- Salpeter 300. Geschichte des Salpeters in Frankreich vor dem 19. Jahrhundert nach Berthelot 300. Quantitative Bestimmung der Salpetersäure nach A. Wagner 300. Gewinnung des Chilesalpeters nach G. Langbein 300. Jodfabrikation in Peru nach G. Langbein 302.
- Pulver und andere explosive Präparate 303. Pulverkügelchen (*powdre-pellets*) nach Anderson 303. Comprimirte Schiessbaumwolle nach Abel 304. Entzündung der Schiessbaumwolle durch den elektrischen Funken nach Bleekrode 306. Fabrikation der Schiessbaumwolle in England 307. Fabrikation und Eigenschaften des Nitroglycerins nach Champion 307. nach Girard, Millot u. Vogt 309. Explosionen von Nitroglycerinfabriken 309 u. 312. Coloniapulver 310. Dynamit und seine Verwendung in Paris nach Champion 310. Dynamit nach Guyot 311. Dynamitpatronen beim Erdbohren nach Paulsen 311. Verbrennungsprodukte des Nitroglycerins nach L'Hôte 312. Dynamit für artes. Brunnen 312. Lithofracteur zum Sprengen eiserner Geschütze auf dem Mont Valérien 312. Pikratpulver nach Abel 312. Stärke der Wirkung des Pulvers und der explosiven Substanzen nach Berthelot 312. (Allgemeines 312. 1) Jagdpulver 314. 2) Kriegspulver 314. 3) Sprengpulver 314. 4) Pulver mit Natronsalpeter 315. 5) Pulver mit chloresurem Kali 316. 6) Chlorstickstoff 316. 7) Nitroglycerin 317. Dynamit 317. 8) Schiessbaumwolle 318. 9) Pikrinpulver 319). Explosive Körper nach Abel 320. Natrium zu Sprengzwecken nach Springmühl 320. Pharaoschlange nach Fuscher 320. Buntfeuer nach Braunschweiger 320. Submarine Torpedos nach Guioi 321. *Literatur*: Berthelot, Sur la force de la poudre 321.
- Blutlaugensalz und Berlinerblau 321. Cyankalium nach Spence 321.
- Borax 322. Ostindischer Tinkal nach Vohl 322.
- Barytpräparate 322. Aetzbaryt und Schwefelbarium nach G. Lunge 322. Barytgehalt des Feldspathes nach Wittstein 326.
- Kalkpräparate 326. Chlorcalcium als Entwässerungsmittel nach Schering 326.
- Ultramarin 327. Constitution desselben nach W. Stein 327. Vermeintliche Unfähigkeit des Kali zur Ultramarinbildung nach Stein 334. Schwefelbestimmung im Ultramarin nach Stein 335. Zusammensetzung des Ultramarins nach

- Fürstenau 336. Einwirkung von feuchtem Ultramarin auf Silber nach Braunschweiger 337. Beiträge zur Theorie der Körperfarben nach Stein 338.
- Alaun und Aluminate 341. Entwicklung der Kryolithindustrie nach Keferstein 341. nach Smith 342. Alaunfabrikation nach Laminne's Patent nach Hasenclever 342. Fabrikation von Alaun aus Rodondo-Phosphat nach Spence 343. Fabrikation von Natronalaun nach Spence 343. Rhombendodekaëder von Alaun nach Stiasny 343. Chloralum nach Gamgee 343.
- Eisenpräparate 343. Eisenoxydhydrat nach Brescius 343. Durch Wasserstoff reducirtes Eisen nach Schering 352. Eisenvitriol nach Kugel 352. Eisenmennige nach Schloer und Leroux 353. Eisenalaun nach Marriott 353.
- Manganpräparate 353. Mangansaure und übermangansaure Alkalien nach Desclabissac 353.
- Kadmiumpräparate 356. Schwefelkadmium nach Zettnow 356. Chromgrün nach Bohlig 357.
- Kobaltpräparate 358. Kobaltultramarin nach Stein 358.
- Arsenpräparate 360. Gelbes und rothes Arsenglas nach M. Buchner 360.
- Quecksilberpräparate 360. Quecksilberchlorür nach Hempel 360. Zinnober nach Alsberg 361. Knallquecksilber nach Ph. Neumann 362.
- Bleipräparate 362. Essigsäurebestimmung im Bleizucker nach Seward 362. Mennige nach Mercier 363.
- Silberpräparate 364. Reduction desselben nach Graeger 364.

### *β) Organisch-chemische Präparate.*

(Seite 365—395.)

- Chloral 365. Reinigen des Chloralhydrates nach Flückiger 365. Jod bei der Bereitung von Chloral 365. Darstellung und Prüfung des Chloralhydrates nach Rickher 366. Werthbestimmung des Chloralhydrates nach C. Müller 368. nach Pattison Muir 369. nach Paul 370. nach Wood 370. Beiträge zur Kenntniss des Chloralhydrates nach Lieben 370. nach Jacobson 372. Bromal und Bromalhydrat nach Schäffer 372.
- Chloroform 373. Chloral-Chloroform nach Hager 373. Reaction auf Chloroform nach Hofmann 373.
- Aethylenbasen 374. Darstellung derselben im Grossen nach Hofmann 374.
- Glycerin 375. Reinigen desselben nach Kraut 375. Gewinnung des Glycerins nach Rabbit 375. Destillation des Glycerins nach Bolas 376. *Literatur:* Burgermeister, Glycerin 376.
- Seife 377. Prüfung der Kaliseifen nach Graeger 377. Seifenbereitung nach Desborough 378. *Literatur:* C. Morfit, Manufacture of Soaps 378.
- Benzoëssäure aus Harn nach Kaufmann 378.
- Weinsäure nach M. Kurtz 379.
- Gerbsäure nach R. Wagner 379. (Ansichten über die Constitution derselben 386. Sumach 389. Sumachgerbsäure 391).
- Literatur:* 1) Warenkunde von O. L. Erdmann 392. 2) Pflanzenstoffe von A. u. Th. Husemann 393. 3) Titrimethode von E. Fleischer 393. 4) Volumetrie von R. Rieth 393. 5) Grundriss der organ. Chemie von Wöhler, bearbeitet von R. Fittig 393. 6) Grundriss der anorgan. Chemie von R. Fittig 393. 7) Lehrbuch der unorganischen Chemie von Ph. Th. Büchner 394. 8) Lehrbuch der Chemie von Zängerle 394. 9) Elementarlehrbuch der Chemie von Koller 394. 10) Handwörterbuch der techn. Chemie von R. Böttger und N. Graeger 394. 11) Repertorium der techn. Literatur von Br. Kerl 395.



## IV. Gruppe.

## Glasfabrikation und Keramik, Gyps und Mörtel.

A. *Glasfabrikation.*

(Seite 396—456.)

Tafelglasfabrikation nach Pilkington 396. Glasschmelzöfen mit Gasfeuerung nach Helff 396. Theorie der Entglasung nach Benrath 398. Darstellung der Barytgläser nach Benrath 413. Goldrubinglas nach W. Müller und Fr. Knapp 431. Glasversilberung nach Krippendorf 453. Entdeckung von Sprüngen in Edelseinen nach Tomlinson 455. Glasindustrie auf Murano 456. Verhalten von Natronsalpeter zu Wasserglaslösung nach Thüssing 456.

B. *Keramik.*

(Seite 456—502.)

Gewinnung von Porcellanerde nach Lambrecht 456. Verwendung der Walkerde als Klärmittel nach Philipps 457. Werthstellung der Kaoline nach C. Bischof 457 u. 464. Aufgaben einer Verbesserung der feuerfesten Thone für die Glasfabrikation nach C. Bischof 468. Theoretische Werthbestimmung der feuerfesten Thone nach C. Bischof 470. Pyrometrische Untersuchung von Thonsorten von Eisenberg nach C. Bischof 482. eines Kaolins von Strehlen nach C. Bischof 486. Analyse einer Thonsorte von Klingenberg nach Vohl 486. Fabrikation der Dinasteine nach C. Bischof 486. Thonbereitungen u. Ziegelmaschine von Hertel und Comp. 489. Drainröhrenpresse nach Hammond 495. Brennofen mit Gasfeuerung nach Steinmann 497. Thonbearbeitungsmaschinen nach Boulton 499. Ziegelmaschine nach Pirsold 499. Chemie der Thonwaren nach Hlasiwetz 499. Unschädlichmachen des Kalkes im Ziegelthon nach Hirschberg 499. Malgrund für Stereochromie nach Feichtinger 499. Künstliche Steine nach Ransome 502.

C. *Kalk, Gyps, Cement und Mörtel.*

(Seite 503—528.)

Zur Cementbereitung verwendeter Kalkstein nach Reichardt 503. Scott'scher Cement nach Fr. Schott 504 u. 520. nach Abel 521. Verhalten des Gypses beim Erhitzen nach Gunning 521. Cement aus Grünstein nach Balling 521. Mörtelmühle nach Fletcher 522. Steinmann's Kalkofen mit Gasfeuerung nach Cech 523. Ringofen zum Cementbrennen nach Ziurek 523. Gaize zur Darstellung von Wasserglas nach Scheurer-Kestner 523. Nativer Meerscham nach Stingl 524. Glimmer und Glimmerfabrikate nach M. Raphael 525. Färben des Glimmers nach Springmühl 527. Stahlbronze (Metallbrokate) nach Dollfus 527.

Preisfragen 528.

## V. Gruppe.

## Technologie der Nahrungsstoffe.

(Seite 531—709.)

Getreide und Mehl 531. Enthüllung des Weizens nach Glas 531. Getreideschäl- und Trockenmaschine nach Skelly 538. Verticale Mahlgänge nach Meissner 541. Anwendung der Schleudermühle (Desintegrator) in der Müllerei nach

- Carr 544. Mehlsichtmaschinen nach Fink 546. Conservation des Getreides nach Louvel 554. Chapman's Weizenmehl nach Church 554. Mehluuntersuchung nach Ludwig 554. Mehlaufbewahrung nach Poleck 555. Mehlpriifung nach Danckwort 555. *Literatur*: Mehlfabrikation von Fr. Kick 556. Stärke und Dextrin 556. Kartoffelprobe mittelst Kochsalzlösung nach Schultze 556. Untersuchungen über Stärke und Dextrin nach Griessmayer 559. Darstellung von reinem Dextrin nach Ficinus 563. Produkte der sauren Gährung der Weizenkleie nach Freund 564. *Literatur*: Grahambrot nach Koffer 564. Brot 564. Nährfähigkeit verschiedener Brotsorten nach Meyer 564. Rotiren der Backofen nach Wedge 567. Brotsurrogate während der Belagerung von Paris 568. Zucker 570. a) *Statistisches und Volkswirtschaftliches*. Produktion im deutschen Reiche 570. in Böhmen 571. in Oesterreich-Ungarn 571. in Europa 571. b) *Rübenzuckerfabrikation*. Diffusionsapparat nach Robert 571. Nachsäfte in der Diffusionsbatterie nach Stammer 576. Schultz's kaltes Diffusionsverfahren nach W. Freyn 577. Centrifuge nach Hugh-Walbridge Lafferty und Robert Lafferty 578. Centrifugiren des Zuckers nach Cech 580. Decken und Reinigen des Zuckers nach Kodl und Juge 581. Mit schwefliger Säure dargestellter Rohzucker nach Schulze 584. Raffination von Zucker nach Gerken 588. Function der Salze und des nicht krystallisirten Zuckers bei der Bildung der Melasse nach Feltz 588. nach A. Marschall 591. Methoden der Analysen der Melassen nach Vivien 592. Zuckergewinnung aus Melasse mittelst Baryt nach Lunge 593. Farbenbestimmung in ihrer Anwendung auf Zuckerfabrikation nach Stammer 597. c) *Saccharimetrie und andere Zuckerarten*. Einfluss der Temperatur auf das molekulare Drehungsvermögen nach Tuchschnidt 598. Zucker-Polarimeter nach R. Weber 598. Bestimmung von Traubenzucker neben Dextrin nach Rumpf und Heinzerling 598. Prüfung glyucosehaltigen Zuckers nach Haughton Gill 599. Einfluss des Lichtes auf Rohrzucker nach Raoult 599. Fabrikation von Stärkezucker nach Krötke 599. Fruchtsyrup von C. Haas nach V. Griessmayer 603. d) *Knochenkohle*. Knochenkohle nach Stammer 605. nach V. Wallace 608. *Freisatzgabe*: Werthbestimmung der Rüben-Rohzucker 608.
- Gährungsgewerbe 610. A. *Gährung im Allgemeinen*. Arbeiten darüber von Adolf Mayer 610. von Dubrunfaut 615. Theorie der Gährung nach Petit 616. nach Pierre 617. Gährungserscheinungen nach Rheineck 617. Hefenaschen nach Béchamp 618. Hefe nach Williamson 619. Ferment aus der Bierhefe nach Hoppe-Seyler 619. B. *Weinbereitung*. Pastriren des Weines nach Giret und Vinas 621. Haltbarmachen des Weines durch Erhitzen nach Leuchs 622. Weinvermehrung nach Markl 624. Anwendung des Tannins zum Weinconserviren 625. Lüften des Mostes nach Weigelt 625. Perret's Gährbottiche zur Bereitung des Rothweines nach Neumann 628. Alkoholisiren des Mostes nach v. Babo 629. Alkoholgehalt verschiedener Weine nach Blankenhorn und Rösler 629. Californisches Gährungsverfahren 631. Verfälschung des Traubenweines mit Obstwein nach Hager 631. Ungarisches Weinfuselöl nach Grimm 631. Rohrer Weinstein nach Sticht 631. C. *Bierbereitung*. Raum- und Gewichtsveränderungen der Gerste beim Malzen nach Hanamann 632. Rohrzucker im Hopfen nach Griessmayer 633. Anwendung des Vacuum zum Abkühlen der Würzen nach Caspary 633. Dampfbräuapparat nach Haberzettl 634. Gläserne Gährgefäße 636. Einfluss der secundären Extractbildung in gährenden Maischen nach Schultze 636. Vergährbarkeit der Milchsäure nach Utz 637. Bedeutung der Kohlensäure und Milchsäure im Biere nach A. Vogel 639. Tannin in der Brauerei 642. Schönen von Bier nach Gillman und Spencer 643. nach Read 643. Bereitung von Hopfenextract nach Newton 643. Mais zur Bierbereitung nach Gschwändler 643. Malzdarrhorden nach Hartig 643. Gährgefäße aus emailirtem Eisen nach Pfauth 643. Pichen der Bierfässer nach Richter und Anhäuser 643. Malzprobe nach Cecetka 644. Maischproben nach Metz 644. Centrifugal-Kühlmaschine nach Siemens 644. *Literatur*: Markl, Fabrikation der Pfund- oder Pressliefe 644. D. *Spiritus*

- bereitung.* Vorlauf der Spiritusfabriken nach Kekulé 644. nach Krämer und Pinner 646. Reinigen von Alkohol nach van Choate 647. nach Loew 647. Spiritus aus Flechten nach Mewburn 647. Alkoholmessapparate nach Siemens und Halske 647. Ergebniss von Brennerversuchen nach R. Weber 650. Bestimmung des Alkoholgehaltes im Weingeist nach Tuschmidt u. Follenius 657. *E. Essigbereitung.* Pasteur's Verfahren der Essigbereitung nach Breton-Laugier 658. Darstellung von essigsaurem Kali und Natron nach Sonstadt 659. Analyse des holzessigsauren Kalkes nach Luck 659. *Literatur:* Graeger, Essigfabrikation 659. *Anhang:* Holzgeistfabrikation nach Chapman 659. *Literatur:* 1) Bersch, Weinbereitung 662. 2) Nessler, Behandlung des Weines 662. 3) G. Noback, Bierbrauereien in Oesterreich-Ungarn 663. 4) Pasteur, Alkoholgährung, deutsch von V. Griessmayer 663. 5) Lintner und Gigl, Rübenbrennereien in Ungarn 663. 6) A. Voelker, Beet-Root-Destillation 663. 7) Sammlung von alkoholometrischen Reductions- und Hülfsstafeln 663.
- Fleisch** und Conserviren desselben 663. Slogget's Verfahren der Fleischconservation nach Jacobson 663. nach Haighton 664. nach Gard 664. nach Dubrunfaut 664. nach Gaudin 664. nach Payen 664. nach Pelouze 664. nach Mariotti 664. nach Déclat 664. nach Baudet 665. nach Kent 665. nach Batty 665. nach Bengough 665. Carnin nach Weidel 665.
- Milch, Butter und Käse** 665. Production von Butter und Käse in den Vereinigten Staaten nach R. Doehn 665. Studien über Milch nach Fleischmann 667. nach Dubrunfaut 670. nach Samson 670. Newnham's condensirte Milch nach Wanklyn 670. Milcheextract nach Schoedler 670. Untersuchung der Butter nach Hoorn 671. Aseptin nach Gahn 671. *Literatur:* Martiny, Milch 671.
- Fette Oele** 672. Traubenkernöl nach Fitz 672. Baumwollöl nach Abel 672. nach Flückiger 672. Werthbestimmung der Oelsamen nach Vohl 672. Ausziehen der Oelsamen mit Canadol nach Vohl 678. mit Schwefelkohlenstoff nach Haedicke 679. Reactionen verschiedener Oele gegen Schwefelsäure nach Clarke 679. Prüfung der Oele nach Flückiger 681. Spectralanalyse zur Erkennung der Oele nach Müller 681.
- Kaffe und Thee** 681. Bio-Kaffee nach A. Müller 681. Himalayathee nach Ph. Zöllner 682.
- Technologie des Wassers** 683. *α) Anwendung und Reinigung des Wassers.* Härtebestimmung nach A. Wagner 683. Wasseranalyse nach Al. Müller 684. nach Wittstein 684. nach Goppelsröder 684. nach Bischof 684. nach Vohl 684. nach Knapp 684. Salpetergehalt des Trinkwassers nach A. Wagner 684. Wasserfilter nach Lichtenberger 685. Hochdruck-Wasserfilter nach Busse u. Comp. 686. Einwirkung des Wassers und der Salze auf Eisenoxydlösungen nach Gunning 686. nach Krecke 688. Weichmachen von Kesselspeisewasser nach Stingl 689. Popper's Anti-Incrustator nach Bestelmeyer 691. nach Kohlrausch 691. Hallogenin nach Kohlrausch 691. Verhinderung des Kesselsteins nach Vaughan 692. Reinigen von Wasser nach Bischof 692. *β) Eis-erzeugung.* Reece's Eismaschine nach Pontifer 693. Herstellungskosten des Eises nach R. Schmidt 695. Maschine zur Eis-erzeugung nach Mignot 695. Production von künstlichem Eis nach Gamgee 695. *γ) Desinfection und gewerbliche Hygiene.* Pneumatisches System nach Liernur 695. in Hanau nach Noll 699. Cloakenstoffe als Dünger nach Gerstl 699. nach Baly 701. nach Hillé 701. nach Shervin und Staunton 701. nach Stoper 701. nach Kirkmann 701. nach Rawson, Ovenden und Wylde 701. Prüfung fäulniswidriger Mittel nach Crace Calvert 701. Desinfection und Süvern'sche Masse nach Schrader und Berend 702. nach Burk 705. Desinfectionstafeln nach Homburg 706. Desinfections pasta nach Hager 706. Desinfection auf den Schlachtfeldern Frankreichs nach Junghans 706. Desinfectionsversuche nach Ziurek und Payen 706. Chloralum als Desinfectionspulver 706. Mit übermangansaurem Kali imprägnirte Schiessbaumwolle nach Böttger 707. Ventilation nach Stahl 707. Einfluss der Fabriken und Hütten auf die Vegetation nach

Sonnenschein 707. *Literatur über Untersuchung von Wasser und über gewerbliche Hygiene*: Deutsche Vierteljahresschrift für öffentliche Gesundheitspflege 709. Untersuchungen des Brunnen- und Quellwassers von E. Reichardt 709. Struve's Mineralwasser-Anstalten von H. E. Richter 709.

## VI. Gruppe.

### Technologie der Gespinnstfasern.

(Seite 710—836.)

- Wolle 710. Schafwollwäsche nach Baerle 710. Bleichen von Schafwolle nach Laude 711. Entfetten von Wolle nach Richter 711. Ermittlung des Wollgehaltes der Wollen durch Conditioniren und Entfetten nach H. Grothe 712. Seide 719. Mikroskopische Kennzeichen verschiedener Seidenarten nach Wiesner und Prasch 719. Zusammensetzung der Maulbeerblätter in Bezug auf die Seidenraupenkrankheit nach Reichenbach 723. nach J. v. Liebig 725. Einwirkung von Kali auf Seide nach Champion 730. Erkennung von Seide in Geweben nach J. Spiller 730. nach E. Kopp 730. *Literatur*: Studien über die Körperchen in der Cornalia nach Haberlandt und Verson 731. Baumwolle 731. Untersuchung über die Baumwolle nach Wiesner 731. Indische Gespinnstfasern nach Wiesner 737. Gespinnstfaser von Apocynum nach Grothe 748. Flachs und Hanf 748. Schwing- und Hechelmaschinen nach Lowry u. Brocker 748. Farbstoffe, Färberei und Zeugdruckerei 748. *a) Vegetabilische und animalische Farbstoffe*. Synthese des Indigblaues nach Emmerling und Engler 748. nach Rosenstiehl 750. Lösungsmittel des Indigs nach de Aguiar und Bayer 751. nach Wartha 751. nach Jacobsen 752. Ueberführung des Indigblaues in Indigweiss nach R. Böttger 753. Beziehungen zwischen dem spec. Gewichte und dem Farbstoffgehalte des Indigo's nach G. Leuchs 753. Cochenillefarbstoffe nach Liebermann und van Dorp 754. Ermittlung des Färbewerthes der Cochenille nach Merrick 755. Hämatoxylin nach Reim 756. Chinesisch Grün oder Lokao nach Champion 756. Krappcultur in Siedebotham 756. Darstellung von Krappextract nach Rieu 756. Verarbeitung des Waschwassers von der Garancinbereitung nach Pernod 757. Molybdänsäure zum Blaufärben nach Schön 758. nach Springmühl 759. nach R. Wagner 759. Colorimeter nach Reineck 759. *β) Theerfarbstoffe*. 1) *Benzol- und Anilinfarben*. Reines Benzol nach Hofmann 760. Jasnüger, erster Darsteller von Anilinfarben 761. Einwirkung des Phosphors auf Anilin nach Stiasny 761. Anilinöl für Schwarz nach Hartmann 761. Bildung des Anilinroths nach Rosenstiehl 764. Werthbestimmung der Anilinfarben nach A. Müller 770. Safranin von R. Knosp 772. Darstellung von Anilinfarben nach Pinkney 773. Cerise nach Follenius 773. Anilinviolett nach Holland 774. Jodfarben nach Grothe 774. Methylierung der Phenylgruppe im Anilin nach Hofmann und Martius 774. Theerfarben im Allgemeinen nach Draper 774. nach Abel 774. Verfälschung der Anilinfarben nach Reimann 774. Anilinschwarz im Kattundruck nach Heil u. Comp. 775. Anilintusche 775. 2) *Phenol- und Kresolfarben*. Reine Carbonsäure nach Church 777. nach Hamberg 777. nach Leube 778. Reagens auf Phenol nach Landolt 779. Neue Klasse von Phenolfarbstoffen nach Baeyer 781. Aurin oder gelbes Corallin nach Dale und Schorlemmer 785. Rosolsäure nach Fresenius 786. Campo-bello-Gelb nach Schrader und Berend 787. Kreosol und Phenol nach Schweizer 787. Kreosole nach Buff 787. 3) *Naphtalin-farben*. Naphtazarin nach de Aguiar und Bayer 787. Indophan nach Sommaruga 790. African Red nach Reimann 791. Mono- und Dinitro-Naphtalin nach Beilstein und Kuhlberg 792. Gefärbte Substanzen aus Phtalsäure und

Pyrogallussäure nach Baeyer 792. 4) *Anthracen und Anthracenfarben*. Monographie über Anthracen und Anthracenderivate nach E. Kopp 794. „Wirkliches“ künstliches Alizarin nach Alfraise 794. Darstellung von Anthracen und Alizarin nach Brönnert und Gutkow 794. Nitroprodukte des Alizarins nach Tuchschnid 795. Anthracenderivate nach Graebe und Liebermann 795. Constitution des Alizarins nach Peterson 795. Stickstoffverbindungen des Anthrachinons nach Böttger und Petersen 795. Gessert's künstl. Alizarin nach Reverdin 797. Notizen über künstl. Darstellung des Alizarins nach Crace-Calvert 798. nach Perkin 798. Anthraflavinsäure nach Schunck 800. Nebenprodukte der Alizarinfabrikation nach Liebermann 802. *Preisfrage*: Corallin betreffend 802. *γ) Färberei und Zeugdruck*. Ensom und Spence's Verfahren der Wollfärberei nach Bollé 803. Färbe- und Breitwaschmaschine nach Meissner 805. Glycerin zum Mercerisiren und Beizen der Baumwollfaser nach Burgermeister 805. Färben mit Indigo nach Hamel 806. nach de Weierne 807. Jodgrün auf Alpaka mit Wasserglas nach Springmühl 807. Verhalten mit Rosanilin gefärbter Zeuge gegen Reagentien nach Holland 807. Beizung für Anilinfarben nach A. Müller 808. Stärke zur Befestigung der Anilinfarben auf Baumwolle nach Reimann 809. Färben mit Pikrinsäure nach Springmühl 809. Abziehen der Anilinfarben in der Lappenfärberei nach Reimann 810. nach Lyon 813. Amaranthfärben nach Pfundheller 813. Schwarzfärben und Beschweren von Seide nach Westphal 813. Türkischrothfärberei nach Wartha 814. Türkischroth mit Anthracen-Alizarin nach A. Müller 815. Künstliches Alizarin im Zeugdruck nach G. Grothe 816. Wiedergewinnung der Weinsäure und Oxalsäure aus den Rückständen vom Aetzen türkischrother Gewebe nach Müller 818. Casein im Zeugdruck nach Schlumberger 820. Albumin aus Fischrogen nach Grüne 822. Verhalten der Wolframsäure zu Proteinsubstanzen nach Sonnenschein 822. Perugummi und Bassorabin als Verdickungsmittel beim Zeugdruck nach Dollfus 822. Gold- und Silberdruck nach Reimann 825. *δ) Bleicherei*. Bleichen mit schwefliger Säure nach Fresenius 825. Appretur nach Puscher 825. Schlichte für Baumwollzeuge nach Finckh 825. Chemische trockene Reinigung nach Reimann 826. Unverbrenlichmachen von Zeugen nach Carteron und Rimmel 829. *Literatur über Färberei*. Anilinfärberei von Beckers 829. Handbuch der Färberei und Druckerei mit Kohlen-theerfarbstoffen von Pubetz 829.

*Papierfabrikation* 830. Strohstoff in der Papierfabrikation nach Hahn 830. Holzstoff neben Holzgeist nach Fry 833. Holzschleiferei nach Kässner 833. Ungerer's Holzzeug nach Wiesner 833. Bleichapparat nach Fyfe 834. Pergamentpapier nach Campbell 834. Verleimen des Pergamentpapiers nach Jacobsen 834. Japanesisches Papier 835. Färben des Papiers mit Anilinelacken nach Springmühl 835. Arsen im Briefpapier nach Vohl 835. Arsengehalt rother Tapeten nach Hallwachs 835.

## VII. Gruppe.

### Gerberei, Firniss und Kitt, Kautschuk und Guttapercha, Holzconservation.

(Seite 837—853.)

*Gerberei* 837. Zusammensetzung der Haut und Veränderung derselben beim Gerben nach Müntz 837. Beschleunigte Gerbung nach Simonin 837. nach Virlet d'Aoust 837. Bestimmung des Gerbstoffes in der Eichenrinde nach Neubauer 837. Maschine zum Zurichten des Leders nach Priestman 839. *Literatur*: 1) Beiträge zur Kenntniss der Gerbsäuren von Günther 839. 2) Gerbstoff der Eiche von Hartig 839. 3) Bedeutung der Gerbstoffe im Pflanzenreiche von Schmieder 839.



- Leim 839. Leimgallerte nach Stalling 839. Schnelltrocknung des Leimes nach Fleck 840. Löslichkeit des Leimes in Glycerin nach J. Maisch 843. Vegetabilischer Leim nach Selle 843. *Literatur*: Leimfabrikation von Hagen 844. Firniss und Aehnliches 844. Kochen von Leinöl nach Vincent 844. Anstreichöl nach Marchisis u. Stevens 846. Schmiermaterial nach Colemann 847. Prüfung von Schmierölen nach Ingram und Stapfer 846.
- Kautschuk und Guttapercha 847. Allgemeines darüber nach Blossom 847. Kautschuk-Email nach Chapman 847. Färben von Kautschuk nach Ford 847. Schwämme und Bürsten von Kautschuk nach Wiederhold 848. Surrogat für Kautschuk nach Day 848. Zerreißfestigkeit verschiedener Kautschuksorten nach Syme 848.
- Holzconservation 848. nach v. Rosthorn 848. nach A. Müller 850. nach Burckhardt 851. nach Tripler 852. Dauerhaftigkeit von Holz 852. Färben der Fourniere nach C. Puscher 853. Wasserdichter Holzanstrich nach v. Scherzer 853. Unentzündbare Gewebe nach Carteron und Rimmel 853. Flammenschutzschlichte nach Frl. Kath. Burger 853.

## VIII. Gruppe.

### Leucht- und Heizstoffe.

#### a) Beleuchtung.

(Seite 854—911.)

- Talg 854. Bestimmung der Schmelz- und Erstarrungstemperatur der Fette nach Wimmel 854. nach J. Löwe 856. Reinigen des Rohtalges nach Casthelaz 856. Reinigen von Fett nach Boillot 857. Extraction der Thierfette nach Bogaerts 857. Bestimmung des Paraffins in den Stearinkerzen nach Hock 858. Stearinkerzenindustrie nach Lawrence Smith 859.
- Petroleum und Mineralöl 859. Petroleum in Australien 859. im Elsass 859. Allgemeines über Petroleum nach Byasson 859. Destillationsprodukte von Kohle und Petroleum nach Merrill 859. Destillation von Mineralölen nach Southby 859. nach Howell 859. nach Bousfield 860. Raffiniren von Mineralölen nach Duick 860. nach Galletly und Ivor 860. Destillation von Petroleum nach Kell 860. nach Macintosh 860. Untersuchungen über die Kohlenwasserstoffe nach Schorlemmer 860. Bildung von ölbildenden Körpern bei der Destillation von Paraffin unter Druck nach Thorpe und Young 861. Destillation von Petroleumnaphta nach Dana Hayes 861. Prüfung des Petroleums nach van der Weyde 862. nach v. Weise 863. Torpedos bei Oelbrunnen 870.
- Paraffin 870. Paraffin mit hohem Schmelzpunkte nach Galletly 870. Ermittlung des Schmelzpunktes von Paraffin 871. Ozokerit nach Siemassen u. Gebr. Field 871. Kerzen aus Paraffin und Kautschuk nach Colemann 872.
- Lampen 872. Signallampe nach Holmes 872. Sicherheitslampe nach Ditges 873. Lampendocht nach Farrell 873. Elektrisches Licht nach Keiser u. Schmidt 873.
- Gasbeleuchtung 873. Oelgasretorte nach Hübner 874. Petroleum und Kohlenölgas nach Bouillé 877. nach Edgerton 877. nach Wilson 877. Leuchtgas aus Traubentrester nach Ilgen 877. Mischgas nach Scholz 879. Bericht der Londoner Gasprüfungs-Commission über die Schwefelfrage 880. Schwefel im Steinkohlengase nach Wartha 884. Eisenoxyd zum Reinigen des Gases nach A. Wagner 884. Reinigen des Gases nach Vernon Harcourt 885. Exhaustion und Waschen des Gases mit Wasserdampf nach Cleland 886. Gasdruckregistrator nach Heeren 891. Vierweg-Tellerventil nach Cathel und Terrace 895. Druckregulatoren nach Sugg 898. nach Mack 899. nach Rieth 899. Scrubber nach Paddon 899. Gasretorte nach Porter und Lane 899. Gas-

brenner nach Silliman 900, nach Pole 900. Gas aus Theer nach Mac-Crachen, Newton, Kirkland und Husson 900. Kresole des Steinkohlentheers nach Buff 900. Schwefelsäure als Verbrennungsprodukt des Steinkohlengases nach Vogel 900. Gas aus Brandschiefer nach Schamarin 900. Einfluss der Temperatur auf die Leuchtkraft des Gases nach Vogel 900. Hydrostatisch-galvan. Gaszönder nach Klinkerfues 901.

Photometrie 903. Differential-Photometer nach Elster 903. Messen der Grösse der Gasflamme nach Wolfsberger 911.

### *β, Brennmaterialien und Heizung.*

(Seite 911—944.)

- Torf und Braunkohle 911. Diesbach's Torfausbeutung nach v. Lamezan 911. Schwedischer Torf nach Jacobsen 911. Jowa-Kohlen nach Rush Emery 912. Schwedische Torfkohle nach Storkenfeldt und Wenström 912. *Literatur*: Physiographie der Braunkohle von C. F. Zinken 912.
- Steinkohlen 912. Darin eingeschlossene Gase nach v. Meyer 912. Niederschlesische Kohlen nach Richters 914. Saarbrücker Kohlen nach Gasch 914. Carr's Schleudermühle (Desintegrator) zum Zerkleinern der Kohle nach Havrez 914. Bestimmung des Schwefels in der Steinkohle nach Crace Calvert 914. Entschwefelung des Koks nach Philippart 914. Anwendung von Kohlenstaub als Brennstoff nach Maw 914. Presse für Kohlenziegel nach Clayton und Howitt 914. Liasschiefer als Brennmaterial nach Hauff 914. Verkokung der mageren Steinkohlen nach Stöhr 914. Classification der Koksöfen nach Balling 916.
- Petroleum als Heizstoff 917. bei Schmelzöfen nach Parker und Sunderland 917. Röstofen für Petroleumfeuerung nach Willard 917. Schiff- und Locomotivenheizung nach Porjetzki 917. Petroleumkochapparat nach Hügerich 917.
- Oefen und Feuerungen 917. Siemens' Gasregenerativofen nach Hennecart 917. Generatorfeuerung nach Fröhlich 921. Kesselanlage für Gasfeuerung auf den Tees Iron Works 921. Gasofen (Calorigen) nach George 922. Braunkohlengas für Heizzwecke nach Westphal und Pütsch 923. Verbrennungswärme englischer Steinkohlen nach Scheurer-Kestner und Meunier 923. Sägespänschweissofen nach Dagmer 927. Alarmapparat für den Heizer nach Haag 927. Füllöfen nach Rist und Kustermann 927. Planrost nach Mehl 927. Bolzano's Klarkohlenrost nach Wellner 928. Rauchverzehrende Feuerung nach Walker 930. Kohlenverbrauch in England bei der Metallgewinnung 931.
- Zündrequisiten 933. Natrium zur Herstellung von Zündrequisiten nach Springmühl 933. Zündmasse der schwedischen Sicherheitsbölzchen nach Kriwanek 934. nach Jettel 935. Herstellung phosphorfreier Zündhölzer 936. nach Jettel 939. Replik gegen Jettel's Arbeit 942. Duplik Jettel's 944.



## I. Gruppe.

# Chemische Metallurgie.

### Thallium.

Max Schaffner<sup>1)</sup> (in Aussig) giebt für die Darstellung des Thalliums im Grossen<sup>2)</sup> folgende Anleitung. „Als Rohmaterial diene der Flugstaub, der bei der Röstung von Schwefelkiesen in der Aussiger chemischen Fabrik entstand. Die Schwefelkiese, die zum Zwecke der Schwefelsäurefabrikation abgeröstet wurden, kamen von der Grube Sicilia bei Meggen in Westphalen<sup>3)</sup>. — Die Gase vom Kiesofen wurden nicht, wie dies häufig geschieht, direkt in die Bleikammer geführt, sondern mussten erst eine geräumige gemauerte Kammer passiren und hier fand der Flugstaub Gelegenheit sich abzulagern und diene als Material zur Thalliumdarstellung. — Die zur Oxydation der schwefligen Säure nöthige Salpetersäure, wurde erst in der Bleikammer zugefügt, so dass also der Flugstaub den Einflüssen der Salpetersäuregase nicht ausgesetzt war. — Der Flugstaub ist durch Eisenoxyd roth gefärbt, enthält viel arsenige Säure, schwefelsaures Eisenoxyd, kleine Mengen von Zinkoxyd, Bleioxyd, Spuren von Antimon und Silber, schwefelsaures Thalliumoxydul etc. etc. — An den Wänden der Kammer sassen ferner Krystalle, die man anfangs für arsenige Säure hielt, die sich aber als die von Reich in Freiberg entdeckte Verbindung von arseniger Säure mit wasserfreier Schwefelsäure herausstellten. —

Um aus diesem Material das Thallium darzustellen, wurden die von Köhler und W. Crookes vorgeschlagenen Methoden gewählt und zwar dasjenige, was von diesen Methoden für die Darstellung im Grossen am Geeigneten erschien, combinirt. Unser Chemiker, Herr Dr. Henkel, der mit der Ausführung der Arbeit betraut war, verarbeitete auf diese Weise in kurzer Zeit etwa 25 Centner Flugstaub. — Der Flugstaub wurde in einen

1) Originalmittheilung.

2) Vergl. Jahresbericht 1862 p. 3; 1863 p. 3; 1864 p. 3; 1865 p. 8; 1866 p. 14; 1867 p. 4; 1868 p. 10; 1870 p. 1.

3) Jahresbericht 1867 p. 164.

geräumigen Holzbottich gebracht, mit Wasser übergossen, ein Dampfrohr eingeführt und auf diese Weise mit Dampf ausgekocht. Besser ist's, nach dem Wasser gleich ein wenig Schwefelsäure zuzusetzen, weil sonst ein Theil des Thalliums ungelöst bleibt. Es scheint nämlich, dass ein Theil des Thalliums als basisch-schwefelsaures Salz vorhanden ist. Man lässt die Flüssigkeit absetzen, zieht sie mit dem Heber ab, oder filtrirt durch Baumwollzeug. Der Rückstand wird nochmals auf gleiche Weise ausgekocht, die klare Flüssigkeit abgezogen und mit der ersten vereinigt. — Man fällt nun mit Salzsäure das Thallium als Chlorür aus. Der Niederschlag, der noch sehr unrein und röthlich gefärbt ist, wird mit kaltem Wasser ausgewaschen und sodann durch Eintragen in heisse concentrirte Schwefelsäure in schwefelsaures Salz verwandelt; das Erhitzen setzt man so lange fort, bis alle überschüssige Schwefelsäure verjagt ist. Das schwefelsaure Salz wird in Wasser gelöst, filtrirt und nun abermals mit Salzsäure versetzt, die jetzt ziemlich reines Chlorthallium fällt. Sollte das Chlorthallium noch nicht rein genug sein, namentlich noch viel Arsen enthalten, so muss die Operation nochmals wiederholt werden. — Will man die letzte Spur Arsen entfernen, dann muss man Schwefelwasserstoff mit zu Hülfe nehmen. — Man leitet in die saure Auflösung des schwefelsauren Thalliumoxyduls Schwefelwasserstoff ein, es fällt dann das Arsen mit geringen Mengen von Thallium aus und der Schwefelwasserstoffniederschlag hat eine orangerothe Farbe. Die von dem Niederschlag abfiltrirte Flüssigkeit versetzt man nun mit Salzsäure und erhält dann reines Chlorthallium, das auf oben angeführte Weise in schwefelsaures Salz verwandelt wird. —

Das schwefelsaure Salz wird mit metallischem Zink reducirt, die Reduction ist in wenigen Stunden vollendet. Zu diesem Zwecke bringt man die Lösung des schwefelsauren Salzes in eine Porcellan- oder Thonschale und stellt Platten von reinem Zink hinein. — Der erhaltene Metallschwamm wird mit ausgekochtem Wasser ausgewaschen, zwischen Filtrirpapier gepresst und sodann in einem eisernen oder Porcellantiegel über der Gaslampe eingeschmolzen, indem man zur Verhinderung der Oxydation Wasserstoffgas oder Leuchtgas einleitet. Man muss sich natürlich vor zu starkem Erhitzen hüten, indem sich sonst Thallium verflüchtigen würde. Das geschmolzene Metall, das ein Quecksilber ähnliches Aussehen hat, wird sodann in Stängelchen gegossen, um ihm ein elegantes Aussehen zu geben; die Formen hierzu können von mehrfach aufgerollten Papieren sein. — Sehr schöne Krystalle von Thalliummetall, die namentlich einen prächtigen Metallglanz zeigen, erhält man nach dem Verfahren von Wöhler. Man hängt in die Thalliumlösung einen weiten Glascylinder, etwa ein Becherglas, von dem man den Boden abgesprengt hat, bindet diesen an einem Ende mit Blase zu und hängt diesen Cylinder in die Thalliumlösung. Man füllt den Cylinder bis zum Niveau der äusseren Lösung mit angesäuertem Wasser, in dieses wird eine Zinkplatte gehängt, die Zinkplatte verbindet man mit einem Platinadraht, der in die Thalliumlösung taucht, führt diesen Platinadraht bis unter die Blase und biegt ihn hier spiralförmig. — Also eine Zusammenstellung des Apparates, wie man sich denselben auch zu galvanoplastischen Zwecken am einfachsten zusammen-

stellt. — Das Thallium wird in luftfreiem (ausgekochtem) Wasser aufbewahrt, es hält sich darin ziemlich gut, man schliesst das Glas, während das Wasser noch kocht. — Nach kurzer Zeit reagirt aber das Wasser dennoch etwas alkalisch.“

### Natrium.

F. Springmühl<sup>1)</sup> bespricht einige in neuerer Zeit vorgeschlagene Anwendungen des Natriums, namentlich die zum Reinigen des Eisens von E. Girard und Poulaine (siehe *Roheisen*)<sup>2)</sup>, wobei im Kleinen nicht ungenügende Resultate erlangt wurden; ferner die zu Zündzwecken, wobei er die Versuche H. Fleck's in Berücksichtigung zieht und dem Natrium in der Herstellung der Zündrequisiten<sup>3)</sup> kein günstiges Prognostikon stellt; endlich die zu Sprengzwecken (siehe *Pulver* und *explosive Substanzen*)<sup>4)</sup>. Auch J. Lawrence Smith<sup>5)</sup> verbreitet sich über das Natrium.

### Aluminium.

T. L. Phipson<sup>6)</sup> empfiehlt Aluminiumgewichte (von  $\frac{1}{2}$  Gramm abwärts bis zu  $\frac{1}{2}$  Milligramm) als äusserst bequem und haltbar.

### Eisen.

#### A. Roheisenerzeugung.

##### 1. Eisenerze, Probiren und Reinigen derselben; Roheisen- und Schlackenanalysen.

W. D. Hermann<sup>7)</sup> (in London) verbreitet sich eingehend über die Bestimmung des Kohlenstoffs im Stahl, insbesondere über die von Eggertz<sup>8)</sup> angegebene colorimetrische Probe. Eine der grössten Schwierigkeiten dieser Probe, die Unbeständigkeit der Normallösung von gebranntem Zucker wurde von Valentin dadurch beseitigt, dass er anstatt desselben mit vollständigem Erfolge eine durch Einwirkung des Sonnenlichtes

1) F. Springmühl, Dingl. Journ. CCI p. 54—57; Polyt. Centr. 1871 p. 1086; Chemic. News 1871 Nr. 612. p. 86.

2) Jahresbericht 1870 p. 68.

3) Jahresbericht 1868 p. 820; 1869 p. 818.

4) Jahresbericht 1868 p. 825; 1869 p. 221.

5) T. L. Phipson, Chemic. News 1870 Nr. 568 p. 187; Dingl. Journ. CXCVIII p. 540; Chem. Centralbl. 1870 p. 722; Deutsche Industriezeit. 1870 p. 412.

6) J. Lawrence Smith, American Chemist. I. p. 339.

7) W. D. Hermann, Engineering 1870 Nov. pag. 341; Dingl. Journ. CXCIX p. 212; Polyt. Centr. 1871 p. 374; Chem. Centr. 1871 p. 284; Berg- und hüttenm. Zeit. 1871 p. 95.

8) Jahresbericht 1870 p. 9 und 11.

zersetzte Lösung von Indigschwefelsäure anwendete. Eine im Juli 1866 versiegelte Portion dieser Lösung hat sich bis jetzt vollkommen erhalten. Proben von derselben Indiglösung sind mit gleich günstigem Erfolge auf den Stahlwerken von Siemens, sowie auf verschiedenen Stahlhütten in Sheffield angewendet worden. Obgleich durch den Ersatz einer unbeständigen Flüssigkeit durch eine beständige colorimetrische Normallösung viel gewonnen worden war, so zeigte es sich doch, dass die Farbe der salpetersauren Lösung verschiedener Stahlproben, namentlich der kohlenstoffreicheren Sorten, hinsichtlich ihrer Abstufung nicht immer mit derjenigen der neuen Normallösung übereinstimmte. Der Verf. fand, dass eine mit einer grösseren oder geringeren Menge einer Lösung von salpetersaurem Kobaltoxydul versetzte Lösung von zweifach-chromsaurem Kali dem Zwecke besser entsprach, wenn verschiedene Farbentöne von Stahllösungen zu vergleichen waren, obgleich die Farbe einer Säule dieser Flüssigkeit, von oben betrachtet, unabänderlich gelb und derjenigen der Stahl- oder Indiglösung ganz unähnlich erscheint. Auch bei der Bestimmung des Kohlenstoffgehaltes härterer Stahlsorten mittelst der Eggertz'schen Normalflüssigkeit hatte der Verf. mit einigen Schwierigkeiten zu kämpfen, und da die Abweichungen in der Färbung der Lösungen sich meist dann zeigten, wenn Stahlsorten von höherem Kohlenstoffgehalte in Salpetersäure gelöst und die Lösungen dann auf die Stärke der Normallösung ( $= 0,6$  Proc. Kohlenstoff) verdünnt wurden, so kam er auf die Vermuthung, dass die verschiedene Verdünnung keine ganz proportionale Veränderung im Farbentone der Normallösung hervorbringen dürfte, und diess veranlasste ihn, die auf colorimetrischem Wege erhaltenen Resultate durch andere analytische Methoden zu controliren.

Er probirte zu diesem Zweck zunächst die als „A. H. Elliott's Verfahren“ beschriebene Methode <sup>1)</sup>, welche in Kürze folgende ist:  $2 - 2\frac{1}{2}$  Grm. des mässig zerkleinerten Roheisens werden unter Anwendung gelinder Wärme in einer Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd aufgelöst. Das niedergeschlagene Kupfer wird mittelst Chlorwasserstoffsäure und Kupferchlorid entfernt, dann der ausgeschiedene Kohlenstoff auf einem Asbestfilter gesammelt, durch Auswaschen von den anhaftenden Chloriden befreit und in einem Kölbchen mit einem Gemisch von Schwefelsäure und Chromsäure erhitzt. Die durch die Oxydation entstandene Kohlensäure wird getrocknet und zur Absorption in ein mit Natronkalk gefülltes U-förmiges Rohr geleitet. Nachdem die Gasentwicklung aufgehört hat, lässt man den Kolben erkalten und treibt alle in dem Apparate enthaltene Kohlensäure mittelst eines langsamen Stromes reiner, trockener Luft in das Natronkalkrohr. Der Verf. fand, dass man mittelst dieser Methode, welche eine Modification des von Ullgren angegebenen Verfahrens ist, zwar genaue Resultate erhalten kann, dass dieselbe aber sehr umständlich ist und grosse Sorgfalt erfordert. Er entschloss sich daher zur unmittelbaren Verbrennung des Eisens, bez. Stahles in einem Sauerstoffstrom. Da die durch Verbrennen von Eisen in Sauerstoff erzeugte

1) Jahresbericht 1870 p. 9.

Hitze sehr bedeutend ist, und deshalb die besten Verbrennungsröhren beim Abkühlen sehr oft zerspringen, so führte er diese Verbrennung in einem Platinrohr aus, indem er in folgender Weise verfuhr.

Der vorher durch Anlassen weich gemachte Stahl wurde mittelst einer einbiegigen Feile in feine Späne verwandelt. Die Vortheile einer derartigen Feile sind zweifach: 1) die Gefahr des Abbrechens von Zähnen ist auf ein Minimum reducirt; 2) die erhaltenen Späne bilden feine Schnitzel, wodurch ihre rasche und vollständige Oxydation sehr begünstigt wird. Von diesen Spänen wurden nun je nach dem Kohlenstoffgehalte 1—2,5 Grm. in einem kleinen Platinschiffchen abgewogen und dieses dann in das Platinrohr eingeschoben, dessen vorderer, Kupferoxyd enthaltender Theil vorher zum Rothglühen erhitzt worden war. Das Erhitzen geschah mittelst eines Griffin'schen Gas-VerbrennungsOfens. Alle Hähne unter dem Rohrtheile, welcher das mit den Stahlspänen gefüllte Schiffchen enthält, können auf einmal aufgedreht werden, da eine plötzliche Bildung von Kohlensäure nicht zu befürchten ist. Hierauf wurde ein mässig rascher Strom von reinem Sauerstoffgas durch das Rohr geleitet. Die durch die Verbrennung des im Stahle enthaltenen Kohlenstoffes gebildete Kohlensäure nebst dem ihr beigemischten überschüssigen Sauerstoff liess der Verf. durch ein kleines mit Bleisuperoxyd gefülltes Rohr ziehen, um allenfallsige durch die Oxydation von Schwefel entstandene Spuren von Schwefligsäure zurückzubalten, und dann noch durch ein Chlorcalciumrohr, bevor sie in den Kaliapparat trat. Die Verbrennung von 2 Grm. Stahl war gewöhnlich in 40 Minuten beendigt. Werden die Feilspäne in ein Platinschiffchen gebracht, so ist es rathsam, die Temperatur nicht zu hoch zu steigern und den Sauerstoffstrom nicht zu rasch durch das Rohr ziehen zu lassen, da sonst die durch die Verbrennung des Eisens erzeugte Hitze so intensiv ist, dass das Eisenoxyd schmilzt und das Schiffchen beschädigt. Bei Anwendung einer mässigen Hitze ist dies nicht zu befürchten. Das entstandene Oxyd, welches unabänderlich die Zusammensetzung  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  hat, liess sich aus dem Schiffchen in Form einer halb geschmolzenen, nicht magnetischen Masse leicht entfernen. Seine Zusammensetzung erwies sich als so constant, dass sie als zuverlässiges Kennzeichen einer vollständigen oder unvollständigen Verbrennung diene. Wenn daher dieser Rückstand beim Wägen in seiner Quantität mit der Formel  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  nicht übereinstimmte, so brachte der Verfasser das Schiffchen stets wieder in das Verbrennungrohr zurück.

Das von Eggertz zur Erzielung genauer Resultate mittelst seiner colorimetrischen Probe empfohlene Verfahren ist, kurz zusammengefasst, folgendes: Man behandelt ungefähr 1 Grm. des zu untersuchenden Stahles mit 1—5 Kubikcent. Salpetersäure von 1,2 specifischem Gewicht. Nachdem der Stahl aufgelöst ist, erhitzt man die Lösung auf  $80^\circ \text{C}$ . und erhält sie auf dieser Temperatur, bis sich kein Gas mehr entwickelt, wozu gewöhnlich 2—3 Stunden erforderlich sind. Hierauf wird die Flüssigkeit mit Wasser verdünnt, bis ihre Färbung mit derjenigen einer Normalstahllösung übereinstimmt, welche im Kubikcentimeter 0,0001 Grm. Kohlenstoff enthält. Der Verfasser hat die Einzelheiten dieser Methode auf verschiedene Art abge-



ändert, dabei aber gefunden, dass man von dem ursprünglichen Verfahren nicht abweichen kann, ohne die Genauigkeit der Resultate zu beeinträchtigen. So z. B. ist die Wirkung eines länger als vorgeschrieben fortgesetzten Digestirens bei 80° C. oder die Wirkung eines kurze Zeit dauernden Kochens aus folgenden, mit der Stahlprobe A ausgeführten Versuchen deutlich ersichtlich:

	Proc. Kohlenstoff
Durch Verbrennung wurde bei zwei Versuchen erhalten	{ 0,921
	{ 0,922
Durch etwa 3stündige Digestion bei 80° C. „	0,931
	{ 0,492
Durch etwa 15stündige „ „ 80° C. „	{ 0,477
	{ 0,455
Durch etwa 2stündige „ „ 100° C. „	{ 0,660
	{ 0,714

Die Ursachen derartiger Fehler lassen sich natürlich unschwer vermeiden. Eine nicht so leicht zu beseitigende Schwierigkeit veranlasst aber die Thatsache, dass Proben von derselben Stahlsorte, unter denselben Umständen behandelt, bei gleich starker Verdünnung verschieden gefärbte Lösungen geben, indem dieselben einen grünen, röthlichen oder gelblichen Ton besitzen; einmal gleicht die Flüssigkeit in dieser Hinsicht der Indiglösung, ein anderes Mal nähert sie sich dem Gemisch von Kalibichromat und salpetersaurem Kobaltoxydul, und manchmal weicht sie von beiden ab. Auch geben Stahlsorten von verschiedenem Kohlenstoffgehalte, wenn man bis zur Normalstärke, d. h. so weit verdünnt, dass jeder Kubikcentimeter 0,0001 Grm. Kohlenstoff enthält, selten Lösungen von derselben Färbung. So wird man bei zwei Stahlsorten von z. B. 1,0 und bezüglich 0,25 Proc. Kohlenstoffgehalt in der Regel finden, dass der kohlenstoffreichere Stahl bei der Verdünnung zur Normalstärke eine röthlich gefärbte Lösung giebt, während die Lösung der anderen, nur 0,25 Proc. Kohlenstoff enthaltenden Sorte einen grünlichen Ton zeigt. In derartigen Fällen lässt sich eine Annäherung zur Wahrheit dadurch vermitteln, dass man weniger den Ton, als die Tiefe der Färbung berücksichtigt. Ein besseres Verfahren besteht jedoch darin, dass man sich verschiedene Normallösungen bereitet, deren jede zwar 0,0001 Grm. Kohlenstoff per Kubikcentimeter enthält, aber einen anderen Farbenton besitzt. Dies ist leicht auf die Weise ausführbar, dass man nach Eggertz's Vorschriften bekannte Mengen verschiedener Stahlsorten, welche abweichende (vorher durch directe Verbrennung genau bestimmte) Kohlenstoffmengen enthalten, auflöst, und jede dieser Lösungen auf die Normalstärke verdünnt. Die so erhaltenen Lösungen können nicht unmittelbar als Normalflüssigkeiten benutzt werden, da sie ihre Farbe sehr bald verlieren, selbst in zugeschmolzenen Gefässen. Man muss daher ihre Färbungen durch irgend einen beständigen Körper nachahmen, z. B. durch die zersetzte Indiglösung oder durch das Gemisch von zweifach-chromsaurem Kali und salpetersaurem Kobaltoxydul. Zur Vergleichung von Stahlsorten, welche einen niedrigen Kohlenstoffgehalt besitzen, ist die Indiglösung unschätzbar; bei stärker gekohlten Sorten hingegen giebt der Verfasser dem erwähnten Salzgemisch den Vorzug. Selbstverständlich müssen die Stahllösungen sowohl, als auch die gefärbten

Normalflüssigkeiten in Röhren von demselben Durchmesser enthalten sein. Der Verfasser benutzte bei seinen Versuchen gewöhnliche Probirgläser von  $1\frac{1}{2}$  Zoll Durchmesser und etwa 5 Zoll Länge, welche in Kubikcentimeter eingetheilt waren.

Durch höchst sorgfältiges Experimentiren nach Eggertz's Vorschriften wurden die nachstehenden Resultate erhalten:

Stahl von Crewe	Nr. VIII.	Nr. VII.	Nr. VI.	Nr. V.	Nr. IV.	Nr. III.	Nr. 0
1,440	1,367	0,810	0,748	0,645	0,492	0,330	0,267
1,239	1,212	0,635	0,827	0,670	0,558	0,365	0,318
	1,515	0,898	0,713	0,547	0,484	0,340	0,272
	1,160	0,846	0,611	0,588	0,525	0,360	0,276
	1,692	0,921	0,496	0,515	0,410		
	1,135	0,625	0,676	0,560	0,451		
	1,151		0,844				
Im Mittel 1,339	1,319	0,789	0,701	0,587	0,486	0,349	0,283

In der folgenden Tabelle sind die Resultate zusammengestellt, welche der Verf. bei Anwendung der vier verschiedenen Methoden zur Bestimmung des Kohlenstoffes in den Stahlproben erhielt:

	Nr. VIII.	Nr. VII.	Nr. VI.	Nr. V.	Nr. IV.	Nr. III.	Nr. 0	A.
Mittelst der Chromsäure-Methode bestimmt.	1,248	0,903 0,7824 0,734	0,724	0,6701	0,451 0,554	0,4214 0,533	0,349	0,9433 0,9422
Durch directe Verbrennung der Feilspäne in Sauerstoffgas bestimmt.	1,1802 1,1510	0,7632 0,759 0,7584	0,649 0,620			0,3596 0,3592	0,273	0,921 0,922
Mittelst Verbrenn. des Kohlenstoffes, welcher durch Auflösen des Stahles in schwefels. Kupferoxyd abgeschieden war.	1,165	0,7086						
Mittelst des colorimetrischen Verfahr. bestimmt. Mittel aus der vorhergehenden Tabelle.	1,319	0,789	0,701	0,587	0,486	0,349	0,283	

Aus den Untersuchungen des Verf. folgt:

1) Dass Eggertz's Verfahren nicht angewendet werden kann, wenn der Kohlenstoffgehalt bedeutend ist und genau bestimmt werden soll. 2) Das Verfahren, nach welchem der Stahl in Form von Spänen im Sauerstoffstrome verbrannt wird, verdient, da es ein directes und rasch ausführbares ist und genaue Resultate zu geben vermag, den Vorzug. 3) Von der vollständig

erfolgten Verbrennung kann man sich nach dem Verfahren des Verf. leicht überzeugen, während dieser Punkt bei der bisherigen Ausführungsweise des Verbrennungsprocesses stets in Zweifel bleibt. —

G. J. Snellers<sup>1)</sup> berichtet über seine Untersuchungen über den Kohlenstoff und das Silicium im Roheisen. Zur Aufgabe hatte sich der Verf. die Beantwortung nachstehender drei Fragen gestellt:

— a) Ist der aus grauem Roheisen sich ausscheidende Graphit-reiner Kohlenstoff?

β) Scheidet sich aus grauem Roheisen ausser Kohlenstoffgraphit auch Siliciumgraphit aus?

γ) Von welchen Umständen ist die Menge des im Roheisen enthaltenen und ausgeschiedenen Kohlenstoffs und Siliciums abhängig?

Graphitblättchen, aus grauem Roheisen mechanisch abgelöst, hinterliessen beim Verbrennen in Sauerstoff nur  $4\frac{1}{2}$  Proc., aus der fein gepulverten Probe durch Entfernung des Eisens mittelst eines Magneten ausgeschieden,  $11\frac{1}{2}$  Proc. Rückstand, welcher zu zwei Dritteln aus Eisenoxyd und zu einem Drittel aus Sand, Kieselsäure etc. bestand. Snellers schreibt diesen Rückstand in beiden Fällen der unvollständigen Trennung des Graphits vom Eisen zu. Graphit (Garschaum) hinterliess, nach vorheriger Behandlung mit Chlorwasserstoffsäure und Fluorwasserstoffsäure in Sauerstoffgas verbrannt, gar keinen Rückstand, und das Gewicht des in der erhaltenen Kohlensäure berechneten Kohlenstoffes entsprach genau dem des Graphits. Diese Resultate, aus denen Snellers den Schluss zieht, dass der aus dem Roheisen ausgeschiedene Graphit nur aus Kohlenstoff bestehe, beweisen an und für sich nicht die Abwesenheit des Siliciums im Graphit; dieselbe wird jedoch durch die zur Beantwortung der zweiten Frage angestellten Versuche sehr wahrscheinlich.

Deville und Wöhler haben gezeigt, dass das Silicium, ähnlich wie der Kohlenstoff, in drei allotropischen Zuständen, amorph, graphitartig und diamantähnlich, existirt. Die Vermuthung, dass graues Roheisen nicht nur Kohlenstoff, sondern auch Silicium sowohl im gebundenen als im freien Zustande enthalte, hat daher grosse Wahrscheinlichkeit für sich. Snellers erwartete nun mit Rücksicht auf den Unterschied im specifischen Gewichte des Graphits (= 2), des graphitartigen Siliciums ( $= 2\frac{1}{2}$ ) und des Eisens, wenn dies der Fall wäre, aus fein gepulvertem Roheisen Graphit und graphitartiges Silicium oder doch wenigstens eine an Graphit und Silicium angeereicherte Masse ausschlämmen zu können. Zwei graue Roheisensorten, Cleveland-Eisen und zu Dowlais aus Hämatit mit geringem Zusatz von Thoneisenstein aus der Umgegend erblasenes Bessemer-Roheisen, wurden auf die angegebene Weise behandelt, und die Schlammproducte sehr sorgfältigen Analysen unterworfen. Die Resultate derselben waren folgende:

---

1) G. J. Snellers, Engineering 1870 Sept. p. 194; Zeitschrift des Vereins deutscher Ingenieure 1871 XV p. 115; Berg- u. hüttenm. Zeit. 1871 p. 123 und 288; Polyt. Centralbl. 1871 p. 830; Dingl. Journ. CC p. 25; Chem. Centralbl. 1871 p. 493.

1) *Graues Cleveland-Roheisen.*

	A.	B. Schlammproducte		
	Unge- schlämmt.	Rückstand (schwerste Masse).	2. Leichtere ausge- waschene Masse.	3. Leichteste ausge- waschene Masse.
Eisen . . . . .	?	94,000	57,785	54,783
Graphit . . . . .	2,635	1,884	37,623	41,044
Gebundener Kohlenstoff . . . . .	0,35	?	?	?
Silicium . . . . .	1,815	1,885	1,240	1,211
Schwefel . . . . .	0,070	0,060	0,760	0,644
Phosphor . . . . .	1,780	1,773	1,345	1,344
Mangan . . . . .	0,497	0,490	1,383	0,875

2) *Dowlais-Bessemer-Roheisen.*

Eisen . . . . .	?	93,708	86,101	74,278
Graphit . . . . .	2,99	2,072	10,111	21,274
Gebundener Kohlenstoff . . . . .	0,2 . .	?	?	?
Silicium . . . . .	3,849	3,880	3,443	3,158
Schwefel . . . . .	0,011	0,011	0,054	0,066
Phosphor . . . . .	0,078	0,079	0,070	0,058
Mangan . . . . .	0,244	0,040	0,216	0,164

Da der Siliciumgehalt in den ausgeschlammten leichten Massen nicht, wie es hinsichtlich des Graphits in sehr hohem Grade der Fall ist, zunimmt, sondern sich ziemlich genau in demselben Verhältniss wie der Eisengehalt vermindert, so ist es für die beiden untersuchten Roheisenproben ziemlich unzweifelhaft, dass das Silicium in denselben nicht im freien, sondern nur im gebundenen Zustande vorhanden ist.

Das Ergebniss der von Snellers ausserdem ausgeführten Trennung der beiden fein gepulverten Proben nach der Korngrösse durch ein feines seidenes Gewebe und Untersuchung der durch dieses Sieb gefallen Substanz, welchem zufolge in dieser eine relative Abnahme des Siliciumgehaltes stattfindet, würde, allein betrachtet, die Ausscheidung graphitischen Siliciums im Roheisen nicht ausschliessen, da diese Modification des Siliciums die Härte des Feldspathes besitzt und sich daher eher schwerer als leichter zerreiben lässt, als Eisen. Die durch das Seidensieb gefallen respectiven Theile der beiden Proben (von dem gepulverten Cleveland-Roheisen waren 9,65 Proc., von dem Dowlais-Roheisen 7,60 Proc. durch das Sieb gegangen) zeigten übrigens folgende Zusammensetzung:

	1. Graues Cleveland-Roheisen.	2. Dowlais-Bessemer-Roheisen.
Eisen . . . . .	?	?
Graphit . . . . .	7,015	7,62
Gebundener Kohlenstoff . . . . .	0,3 . .	0,17
Silicium . . . . .	1,610	3,639
Schwefel . . . . .	0,189	0,036
Phosphor . . . . .	1,770	0,070
Mangan . . . . .	0,482	0,230

Schwefel und Mangan (?) sind nach den obigen Analysen in den graphitreichen Theilen der nach dem specifischen Gewichte und nach der Korngrösse separirten beiden Eisenproben in relativ grösserer Menge als in dem eisenreichen Rückstande vorhanden, während der Phosphorgehalt in den graphitreichen Massen abzunehmen scheint. Snellers verspricht weitere Untersuchungen über diesen interessanten Gegenstand. Das Vorkommen des gebundenen Kohlenstoffes und des Siliciums im Roheisen glaubt Snellers nicht als eine chemische Auflösung der ersteren Körper im Eisen ansehen zu müssen. Bei dem Uebergang aus dem flüssigen in den festen Zustand könne das Eisen jedoch viel mehr Silicium als Kohlenstoff gebunden zurück behalten; denn der Gehalt an letzterem übersteige niemals 5 Proc. (ältere Analysen, welche bis zu 6 Proc. gebundenen Kohlenstoff im Roheisen angeben, hält Snellers nicht für zuverlässig), während der Siliciumgehalt im schottischen grauen Roheisen bis auf 8 Proc. steige, und J. Percy durch Schmelzen von Einfach-Schwefeleisen mit Sand und Holzkohle sogar einen Eisenkönig mit 18,77 Proc. Silicium erhalten habe.

Die Menge des Kohlenstoffes, welche beim Erstarren des flüssigen Roheisens in demselben gebunden zurückbleibt, scheint abhängig zu sein von der Menge, in welcher der Kohlenstoff in dem flüssigen Roheisen aufgelöst war, von der Schnelligkeit, mit welcher der Uebergang aus dem flüssigen in den festen Zustand eintritt, und von der Menge der ausserdem im Eisen vorhandenen fremden Elemente, also namentlich von der des Mangans, Siliciums, Phosphors und Schwefels. Die Abhängigkeit von der Raschheit des Erstarrens belegt Snellers durch nachstehende Analysen der äusseren (weissen) Rinde und des inneren (grauen) Kerns von abgeschrecktem Roheisen.

	Äussere (weisse) Rinde	Innerer (grauer) Kern
Eisen . . . . .	92,240	92,150
Graphit . . . . .	0,850	1,100
Gebundener Kohlenstoff . . . . .	1,723	1,480
Silicium . . . . .	3,972	3,984
Schwefel . . . . .	0,355	0,375
Phosphor . . . . .	0,732	0,731
Mangan . . . . .	0,216	0,234

Die starke Ausscheidung von Graphit im grauen Roheisen ist nach Snellers nicht, wie man bisher annahm, eine directe Folge der hohen Temperatur, bei welcher dasselbe erblasen wird, sondern durch die verhältnissmässig grössere vorhandene Menge von Silicium bedingt.

Was das Verhalten des Kohlenstoffes und des Graphits beim Bessemerprocess betrifft, so hat Snellers durch Analysen von Proben, welche während der verschiedenen Stadien einer Bessemercharge zu Dowlais genommen waren, die schon durch die bekannten Neuburger Analysen nachgewiesene Thatsache bestätigt, dass, während beim Puddelprocess beinahe alles

Silicium verbrennt, ehe das eigentliche Frischen, die Oxydation des Kohlenstoffes, beginnt, beim Bessemerprocess die letztere Reaction sogleich mit Beginn des Blasens neben der allerdings rascher verlaufenden Oxydation des Siliciums anfängt. Vergleichs halber stellen wir die Dowlaiser und die Neuburger Analysen unter einander:

Verf. giebt zum Schluss eine Reihe von Analysen von Proben, welche in den verschiedenen Stadien des Bessemerprocesses genommen wurden.

#### A. Zu Dowlais.

	1) Proben des eingeschmolzenen Roheisen	2) Am Ende der ersten Periode (6 Min. nach Beginn des Blasens) genommene Probe	3) Während d. zweiten Periode (9 Min. nach Beginn des Blasens) genommene Probe	4) Am Ende d. zweiten Periode (13 Min. nach Beginn des Blasens) vor Zusatz d. Spiegel- eisens genom. Probe	5) Probe des fertigen Bessemermetalles (Ingot)
Eisen . . . . .	94,682	92,254	?	?	?
Graphit . . . . .	2,09	—	—	—	—
Geb. Kohlenstoff . . . . .	1,20	2,127	1,55	0,097	0,566
Silicium . . . . .	1,952	0,795	0,635	0,020	0,036
Schwefel . . . . .	0,014	Spur	Spur	Spur	Spur
Phosphor . . . . .	0,048	0,051	0,064	0,067	0,055
Mangan . . . . .	0,086	Spur	Spur	Spur	0,309
Kupfer . . . . .	—	—	—	—	0,039

#### B. Zu Neuberg.

	1) Neuburger Roh- eisen	2) Am Ende d. ersten Periode genommene Probe	3) Gegen Ende der zweiten Periode ge- nommene Probe	4) Am Ende d. zweiten Periode vor Zusatz des Roheisens zur Koh- lung genommene Probe	5) Fertiges weiches Bessemermetall
Eisen . . . . .	90,507	95,316	98,370	99,607	99,445
Graphit . . . . .	3,180	—	—	—	—
Geb. Kohlenstoff . . . . .	0,750	2,465	0,949	0,087	0,234
Silicium . . . . .	1,960	0,443	0,112	0,028	0,033
Schwefel . . . . .	0,018	Spur	Spur	Spur	Spur
Phosphor . . . . .	0,040	0,040	0,045	0,045	0,044
Mangan . . . . .	3,460	1,645	0,429	0,113	0,139
Kupfer . . . . .	0,085	0,091	0,095	0,120	0,105

Unter Umständen, nämlich bei dem Vorhandensein von sehr viel Silicium und wenig Kohlenstoff, kann, wie Snellers durch die Analyse der Probe einer missglückten Charge nachweist, sogar der Fall eintreten, dass der Kohlenstoff eher verbrannt ist, als das Silicium. Bei scheinbar regelmässigem

Verlauf des Processes ist dann das Produkt ein ganz spröder Stahl. Die Sprödigkeit kann nur dem unter den gedachten Umständen zurückgebliebenen Silicium und nicht dem vorhandenen Schwefel zugeschrieben werden, da die Menge des letzteren Körpers nicht grösser (?) als im normalen Bessemerstahl ist.

	Analysen von	
	sprödem	gutem
	Bessemermetall.	
Eisen . . . . .	98,120	98,831
Kohlenstoff . . . . .	0,530	0,490
Silicium . . . . .	0,640	0,009
Schwefel . . . . .	0,067	0,033
Phosphor . . . . .	0,038	0,036
Mangan . . . . .	0,554	0,576
Kupfer . . . . .	0,031	0,026

Die auffallende Erscheinung, dass dieselbe grosse Menge Silicium, welche Bessemer- und Gussstahl kaltbrüchig macht, die Festigkeit des Schmiedeeisens nicht unter allen Umständen beeinträchtigt, glaubt Snellers dadurch erklären zu können, dass das im Stahl vorhandene Silicium in demselben in Folge des flüssigen Zustandes beim Schmelzen jedenfalls aufgelöst sein müsse, während das im Schmiedeeisen nachgewiesene Silicium meist als Schlacke vorhanden und als solche im Schmiedeeisen nur eingeschlossen sei. Die eingeschlossene Schlacke beeinträchtigte die Festigkeit des Eisens in mechanischer Weise; die einzelnen in der Schlacke vorhandenen Elemente haben aber keinen Einfluss auf die physikalischen Eigenschaften desselben. Snellers unterzog solche im Schmiedeeisen eingeschlossene Schlacke der Analyse, und fand, dass der in derselben enthaltene Silicium-, Phosphor- und Eisengehalt beziehungsweise

31,25	Proc. Kieselsäure
40,505	„ Phosphorsäure
27,848	„ Eisenoxyd

entsprach.

F. Kessler<sup>1)</sup> bestimmt den Phosphor im Roheisen, Stahl und Stabeisen auf folgende Weise: Es werden 5,6 Grm. Substanz in verdünnter Salpetersäure gelöst, die Lösung zur Trockne verdampft, der Rückstand gegläht, in Salzsäure gelöst, die Lösung mit Schwefelwasserstoff reducirt und mit einer Lösung von 42 Grm. Ferrocyankalium versetzt, das Gemenge auf 518 Kubikcent. (statt 500, wegen des 18 Kubikcent. betragenden Volumens des Niederschlages) verdünnte, 250 Kubikcent. des Filtrates mit Magnesiumsulphat und Ammoniak gefällt, der Niederschlag in Salpetersäure gelöst, das Filtrat mit Ammoniak gefällt und das erhaltene Magnesium-

1) F. Kessler, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1871 p. 11; Journ. f. pract. Chemie II p. 364; Dingl. Journ. CXCIX p. 220; Chem. Centralbl. 1871 p. 87; Chemic. News 1871 Nr. 586 p. 76.

ammoniumphosphat gegläht. 0,1 Grm. Magnesiumpyrophosphat entspricht 1 Proc. P im Eisen. Wie die zahlreichen analytischen Belege ergaben, stimmten die Resultate mit denen gut überein, wenn die Phosphorsäure aus saurer Lösung durch Molybdänsäure abgeschieden wurde.

Den Schwefel im Roheisen bestimmt man nach H. Elliott<sup>1)</sup> durch Entwickeln desselben als Schwefelwasserstoff, Auffangen in Natronlösung und Bestimmen mit Jodlösung nach vorherigem Ansäuern.

J. Spear Parker<sup>2)</sup> giebt Anleitung zur Bestimmung des Mangans im Spiegeleisen. Man fällt das Kupfer aus der Lösung durch Schwefelwasserstoff, das höher oxydirte Eisen durch essigsäures Natron und das Mangan durch Brom. War das Kupfer nicht durch Schwefelwasserstoff ausgeschieden, so fällt das Brom neben Mangan auch Kupfer. Der geglähte Niederschlag muss dann in Salzsäure gelöst und mit Zink in einen Platintiegel gebracht werden, wo sich dann das Kupfer metallisch auf letzterem niederschlägt und sich so bestimmen lässt, nachdem man das überschüssige Zink aufgelöst hat.

Zur Reinigung der Eisenerze von Phosphorsäure verwendet Jul. Jacobi<sup>3)</sup> (Hüttendirector zu Kladno in Böhmen) ein schon im vorigen Jahresberichte<sup>4)</sup> kurz erwähntes Verfahren, bei welchem die in den Erzen gewöhnlich unlöslichen basisch phosphorsauren Verbindungen in saure phosphorsaure lösliche Verbindungen verwandelt werden und die gelöste Phosphorsäure in ihren Verbindungen durch einfaches Auslaugen entfernt wird. Um diese Verwandlung zu vollziehen, wird das Erz mit einer Verbindung von Schwefel und Sauerstoff, gewöhnlich am besten und billigsten mit schwefliger Säure in gasförmigem oder flüssigem Zustand, behandelt, zu welchem Zweck ein sehr dichtes Erz selbstverständlich pulverisirt, ein Schwefelkies und Kohlensäure haltiges auf bekannte Art gut geröstet werden muss, während ein poröses Erz, welches das Eindringen einer Flüssigkeit in die Poren gestattet, auch in Stücken angewendet werden kann. Das so vorbereitete Erz wird nach der jetzt in dem Bayr. Ind.- u. Gewerbebl. veröffentlichten bayer. Patentbeschreibung in Behältnisse gethan, deren Grösse und Form den jeweiligen Verhältnissen angepasst werden muss, und auf dieselben Wasser geleitet, das auf bekannte Art mit schwefliger Säure imprägnirt wurde, oder es wird die schweflige Säure direct in das Erz geleitet und gleichzeitig ein Strom von kaltem Wasser eingeführt, so dass die Absorption der schwefligen Säure durch das Wasser im Erz selbst geschieht. Letzteres wird besonders

1) H. Elliott, Chemic. News 1871 Nr. 585 p. 60; Dingl. Journ. CXCIX p. 390; Berg- u. hüttenm. Zeit. 1871 p. 232.

2) J. Spear Parker, Chemic. News 1870 Nr. 568 p. 186; Dingl. Journ. CXCIX p. 48; Berg- u. hüttenm. Zeit. 1871 p. 55; Chem. Centralbl. 1870 p. 725.

3) J. Jacobi, Dingl. Journ. CCII p. 245; Berg- u. hüttenm. Zeit. 1871 p. 330; Bayer. Industrie- u. Gewerbeblatt 1871 p. 187; Deutsche Industriezeit. 1871 p. 325.

4) Jahresbericht 1870 p. 16.



bei porösen Erzen gut sein, da das Gas leicht in die Poren desselben eindringt und die Einwirkung dann eine schnellere sein wird. Auch kann es zweckmässig sein, die schweflige Säure mittelst Pumpen in die Flüssigkeit zu pressen. Die Flüssigkeit wird hiernach so lange auf dem Erze stehen gelassen, bis keine Einwirkung mehr erfolgt, also bis ein grosser Theil der phosphorsauren Verbindungen in Lösung übergegangen ist. Es ist sehr wichtig, dies genau zu beobachten und die Einwirkung nicht zu lange fortzusetzen, weil dann leicht wieder phosphorsaure Salze niedergeschlagen werden können. Die Flüssigkeit wird dann abgelassen und durch Wasser ersetzt, welches die bereits gelösten, aber nicht fortgeführten Salze aufnimmt. Dieses Auswaschen mit Wasser wird so lange fortgesetzt, als sich in demselben noch Phosphorsäure zeigt. Ist nun noch Phosphorsäure im Erz enthalten, so wird dasselbe Verfahren noch ein oder mehrere Mal wiederholt, wie es die gewünschte Reinheit des Erzes erfordert. Es ist klar, dass für jedes, dem Phosphorsäuregehalt und der Porosität nach verschiedene Erz die Dauer des Processes abgeändert werden muss. Nach der letzten Behandlung mit Säure muss jedoch sehr gut mit Wasser ausgewaschen werden, um alle Spuren derselben zu entfernen. Die nach jeder Behandlung abgelassene Lauge, welche die Phosphorverbindungen enthält, wird gesammelt und direct durch ein Rostfeuer oder durch Einleiten von Dampf erhitzt, um die schweflige Säure auszutreiben, wobei ein Theil der phosphorsauren Salze gefällt wird. Die sich hierbei entwickelnde schweflige Säure kann man in die Luft entweichen lassen, oder wieder, wie die ursprünglich erzeugte Säure, an Wasser binden und abermals verwenden. Die Lauge, in welcher schon durch Erhitzen ein Theil der phosphorsauren Verbindungen niedergeschlagen war, wird nun mit gebranntem Kalk versetzt und ruhig stehen gelassen, bis der ganze Niederschlag, der alle fällbaren Substanzen enthält, sich am Boden des Behälters abgesetzt hat. Der Kalkzusatz ist jedoch nur dann nöthig, wenn in dem beim Erhitzen der Lauge gefallenem Niederschlag nicht alle Phosphorsäure enthalten war, wie dies bei manchen Erzen vorkommt. Hierauf wird die klare Flüssigkeit abgelassen, und der Bodensatz, wenn er die nöthige Consistenz erhalten hat, ausgehoben. Dieser ist nun wegen seines Phosphorsäuregehaltes ein für die Landwirtschaft und Industrie sehr werthvolles Produkt und kann zur directen Verwendung in der Landwirtschaft oder zur weitem Verarbeitung verkauft werden. In vielen Fällen wird der hierfür erzielte Erlös einen grossen Theil der Manipulationskosten decken. Das gereinigte Erz wird aus den Behältern ausgehoben und im Hohofen verwendet. War dasselbe vorher in Pulverform verwandelt worden, so ist es gut, wenn es vor seiner Verwendung im Hohofen mit Kalk oder einem andern zur Gattirung nöthigen Körper zu Stücken geformt wird.

## *II. Schmelzvorrichtungen, Darstellung von Roheisen.*

In Schottland sind im Laufe des Jahres 1870 zwei kokende Steinkohlen-Hohöfen aufgetaucht, die viel Aufsehn machen. Der eine der-

selben ist von W. Ferrié<sup>1)</sup>, der andere von R. Brown<sup>2)</sup> construiert. Beide Oefen haben den Zweck, die Gichtgase, welche aus den in Schottland mit roher Steinkohle betriebenen Hohöfen entweichen, sei es zum Verkoken der Kohle, sei es zum Rösten der Beschickung zu verwenden. Ferrié's Ofen ist 83 Fuss hoch, bei 18 Fuss Rostweite und  $12\frac{1}{2}$  Fuss Gichtweite. Der obere Theil des Schachtes ist auf eine Tiefe von 20 Fuss unterhalb des Schachtverschlusses durch zwei senkrechte, sich im Centrum unter rechten Winkeln kreuzende und unten auf Bögen ruhende Mauern in 4 senkrechte Kammern getheilt, durch welche die Beschickung in den Ofen gelangt. Der Theil des Ofens unterhalb dieser Kammer ist ein gewöhnlicher Ofen. Die aus Steinkohlen, Eisenerze und Zuschlägen bestehende Beschickung wird wie gewöhnlich durch die verschliessbare Gichtöffnung eingebracht, und unterhalb derselben ist seitwärts der Abflusskanal für die Gichtgase. Ausserdem aber gehen von dem Raume der Gicht noch Kanäle sowohl durch die senkrechten Mauern, welche den oberen Raum in die genannten 4 Kammern theilen, als auch durch das Raughemäuer des Ofens, so dass ein Theil der brennbaren Gase zurück bis an die Gewölbebögen gelangt, auf denen die Scheidewände ruhen. Im Raughemäuer sind ausserdem Oeffnungen angebracht, die atmosphärische Luft zuführen, so dass in den genannten Kanälen die Gase verbrennen. Der Eintritt der atmosphärischen Luft wird durch eine besondere Esse regulirt. Durch die in diesen Feuerkanälen entwickelte Hitze werden die Steinkohlen in den 4 senkrechten Räumen verkockt. Nach Beobachtungen, die Lowthian-Bell an einem solchen Ofen vorgenommen hat, befand sich das Brennmaterial ungefähr in dem Niveau der Widerlagelinie der Bögen, auf welchen die Scheidemauern theilweise ruhen, im glühenden Zustande, ein Beweis, dass es seine gasigen Bestandtheile abgegeben hatte, also vollständig verkockt war. Die Temperatur betrug in 6 Zoll Entfernung vom Schachtfutter zwischen 779—845°. Die ökonomischen Resultate dieses Ofens sind höchst befriedigend: Während man im Lancashire-Districte zur Erzeugung einer Tonne Roheisen mittelst der gewöhnlichen Oefen 50—52 Ctr. Steinkohle gebraucht, sind in den neuen Oefen zu gleichem Zwecke 32—36 Ctr. Steinkohle erforderlich, so dass man per Tonne ausgebrannten Eisens fast eine Tonne Brennstoff erspart.<sup>3)</sup> — R. Brown's Ofen ist ein gewöhnlicher Hohofen, dessen Schacht nach oben durch einen zweiten engeren, 25—30 Fuss hohen, cylindrischen Schacht verlängert ist, doch so, dass beide von einander getrennt sind. Der untere weite Schacht hat dicht unter seinem oberen Ende einen seitlichen Kanal zum Abziehen eines Theiles der Gichtgase; ausserdem gehen mehrere andere Kanäle in vielfacher Vertheilung durch das Gemäuer des oberen Schachtes, treten in denselben ein und können hier, durch in

1) W. Ferrié, Engineering 1871 Juny p. 414; Berggeist 1871 Nr. 78 p. 490; Polyt. Centralbl. 1871 p. 1154; Dingl. Journ. CCI p. 108; Polyt. Centralbl. 1871 p. 915; Chem. Centralbl. 1871 p. 537.

2) R. Brown, Engineering 1871 Juny p. 391; Polyt. Centralbl. 1871 p. 1084; Dingl. Journ. CCI p. 114; Chem. Centralbl. 1871 p. 537.

3) Schinz unterwirft Ferrié's Ofen einer eingehenden Besprechung. Vergl. Dingl. Journ. CCI p. 9,99.

dem Gemäuer ausserdem noch angebrachte Oeffnungen, mit Luft gemischt werden, so dass eine vollständige Verbrennung der Gase in dem oberen Schachte stattfindet. Die Produkte der vollkommenen Verbrennung entweichen durch das obere Ofenende des oberen Schachtes. Zum ersten Schachte führen nun noch von oben her zwei Kanäle: Durch den einen kann Brennmaterial (Steinkohle) eingeführt und durch den anderen kann der obere Schacht mit dem unteren verbunden werden, so dass man den Inhalt des ersteren in den letzteren in beliebigen Portionen entleeren kann. Die Beschickung des oberen Schachtes besteht aus Eisenerz und Zuschlägen. Die Wirkung der in ihm zur Verbrennung gelangenden Gase beschränkt sich daher auf das Trocknen und Erhitzen der Materialien, sowie auch auf das Austreiben der Kohlensäure aus dem Kalksteine und auch aus dem Eisensteine, sofern dieser im rohen Zustande angewandt wurde. Nach Brown's Vorschlage dürfte übrigens noch eine weitere Wirkung dadurch zu erzielen sein, dass man keine vollständige Verbrennung im oberen Schachte erzeugt, so dass die Gase schon eine mehr oder weniger reducirende Wirkung auf die Beschickung ausüben würden.

H. Wedding<sup>1)</sup> lieferte einen Bericht über den Hohofenbetrieb unter Anwendung von rohen Steinkohlen zu Gleiwitz in Oberschlesien.

Die Gebr. Büttgenbach<sup>2)</sup> (in Neuss) hatten 1867 in Paris ein neues System der Hohofen-Construction ausgestellt. Damals war bereits ein solcher Ofen in Neuss ausgeführt; jetzt ist auch ein derartiger Ofen in Anzin, und weitere drei Oefen werden nach demselben System in Givors aufgestellt. Diese Hohofen-Construction, welche Fig. 1, 2 bis 3 abgebildet ist, hat die Eigenthümlichkeit einer vollkommen freien Zustellung des Ofenschachtes. Dieser ist von einer 0,8 Meter starken Mauer aus feuerfesten Ziegeln begrenzt und mit elf eisernen Bändern armirt. Das Mauerwerk des Ofenschachtes ruht auf gemauerten Pfeilern von gewöhnlichen Ziegeln, und jeder Pfeiler ist mit dem nächsten durch ein Gewölbe verbunden. Ueber ihnen befindet sich eine gemeinschaftliche ringförmige Plattform. Die Plattform der Gicht ruht nicht auf der Mauer des Ofenschachtes selbst, sondern wird von Säulen aus Eisenblech getragen, welche sich auf die untere Plattform stützen; die Säulen dienen zugleich als Leitungsröhren für die Hohofengase. Die Rast und das Gestell sind mit Wasserkühlung versehen. Durch die freie Construction des Schachtes ist aber der ganze Hohofen gekühlt. Man hat von mehreren Seiten die Befürchtung ausgesprochen, dass durch die grosse Abkühlung des Ofens ein unverhältnissmässig grosser relativer Koksverbrauch bedingt sein müsse. Thatsächlich ist dies jedoch, nach den Beobachtungen, welche Jordan in Neuss angestellt hat, nicht der Fall; im Gegentheil will derselbe einen geringeren relativen Koksverbrauch gefunden

1) H. Wedding, Preuss. Zeitschr. f. Berg-, Hütten- u. Salinenwesen 1871 XIX p. 1—11.

2) Büttgenbach, Zeitschrift des Vereins deutscher Ingenieure 1870 p. 401; Polyt. Centralbl. 1871 p. 635.

haben, als unter gleichen Verhältnissen bei einem Ofen mit massiv zugestelltem Schachte. Diese Thatsache lässt sich daraus erklären, dass eine in dem Ofenschachte herrschende hohe Temperatur empfindlich auf einen grösseren Koksverbrauch hinwirkt, indem dann durch die bei der Reduktion der Erze sich bildende, im Ofen aufwärts steigende Kohlensäure ein Theil der Koks unter Bildung von Kohlenoxyd consumirt wird, welcher für den eigentlichen Hohofen-Process verloren geht. Die Gicht des Hohofens zu

Fig. 1.

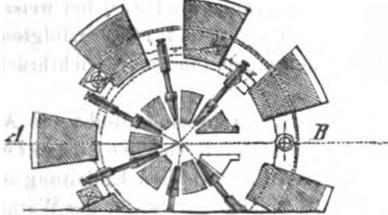


Fig. 2.

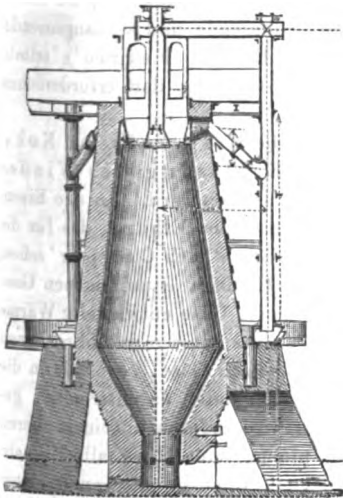
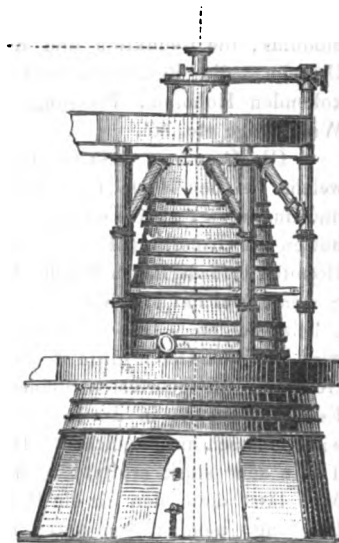


Fig. 3.



Neuss ist theilweise offen, in Rücksicht auf die zu verhüttende mulmige und sehr feuchte Beschickung. Einer der wesentlichsten Vortheile der vollkommen freien Zustellung besteht in dem leichten Zutritt zu sämtlichen Stellen des Ofens, von der Sohle bis zur Gicht. Jede Beschädigung des Ofens lässt sich leicht und schnell wahrnehmen und durch Auswechslung der schadhaften Stellen beseitigen, und es ist bei vorkommenden Unregelmässigkeiten jederzeit möglich, nöthigenfalls in das Innere des Ofens zu gelangen, oder die

Temperaturdifferenzen der einzelnen Ofenzonen zu beobachten. Die Gebr. Büttgenbach hatten an verschiedenen Punkten der Peripherie des Ofenschachtes und in verschiedener Höhe Oeffnungen gebohrt, welche bis auf 20—30 Millim. an die Innenseite des Ofenmauerwerkes reichten. Nach drei Jahren des Betriebes waren die schwachen Stellen nicht zerstört. In Neuss werden Nassauer Roth- und Brauneisensteine, ferner Limonite aus Limburg und Brabant und der Umgebung von Alfeld mit 30—50 Proc. Kalkzuschlag bei einem durchschnittlichen Ausbringen der Beschickung von 27 Proc. verhüttet; die tägliche Produktion beträgt 80,000 Ctr. (? d. Red.) und der relative Koksverbrauch 1350 bei grauem und 950 bei weissstrahligem Roheisen. Die Kosten der in den Jahren 1865 und 1866 erfolgten Aufstellung werden einschliesslich der Röhrenleitungen und der Gichtbrücke zu 50,000 Thlr. angegeben.

C. Schinz<sup>1)</sup> veröffentlichte in einer Reihe von Abhandlungen „Studien über den Hohofen zur Roheisendarstellung“; dieselben umfassen nach einer längeren theoretischen Einleitung die Statik der Wärme im Hohofen, den Zweck und Nutzen der Statik der Wärme, die Ofencapazität, die ökonomischen Verhältnisse, die Mittel zur Ersparniss an Brennstoff, die Anwendung der Steinkohle als Brennstoff, die Transmissionen der Ofenwände, die Reducirbarkeit der Erze, die directe und indirecte Reduktion, den Gichtmodulus, die Reduktion und Kohlung beschleunigende und verlangsamende Ursache, die Reduktion und Kohlung des Eisens, Ferrié's selbstkokenden Hohofen, Pressung des Windes, Bestimmung der erforderlichen Windmenge etc. etc.

Ch. Cochrane<sup>2)</sup> (in Dudley) bespricht die Ersparniss an Koks, welche bei den Hohöfen durch stärkere Erhitzung des Windes und durch Vergrösserung der Hohöfen bedingt wird. In den Eisenhütten zu Ormesby (Middlesborough) benutzt man zum Erhitzen des für die Hohöfen erforderlichen Windes Regenerativöfen nach Cowper'schem System, welche ausschliesslich durch die den Hohöfen entnommenen Gase geheizt werden. Die durch die Verbrennung dieser Gase entwickelte Wärme wird in diesen Öfen mittelst des Regenerators, eines grossen durchbrochenen Gemäuers aus feuerfesten Steinen, welches die heissen Gase, bevor sie in die Esse übergehen, in der Richtung von oben nach unten durchströmen, gewissermaassen aufgespeichert. Der Regenerator wird dadurch in seinem oberen Theile sehr stark erhitzt; nach unten hin nimmt seine Hitze allmähig ab. Man lässt dann den für die Hohöfen bestimmten Wind in entgegengesetzter Richtung, nämlich von unten nach oben, hindurch ziehen; dabei entzieht derselbe dem Regenerator die Wärme wieder und erhitzt sich dadurch. Damit die Regeneratoren nicht zu schnell durch den von den Gichtgasen mit fortgerissenen Staub verstopft werden, leitet man die letzteren vor ihrem

1) C. Schinz, Dingl. Journ. CXCIX p. 117, 188, 273; CCI p. 214, 307, 399, 515; CCII p. 29, 135, 249.

2) Ch. Cochrane, Mechanics Magaz. 1870 Febr. p. 100; Polyt. Centralbl. 1870 p. 1638.

Eintritt in die Regenerativöfen durch einen Reiniger, welcher im Wesentlichen aus einer Reihe über einander angebrachter eiserner Kästen besteht, in denen der Staub sich grösstentheils absetzt. Der Wind wird in den Regenerativöfen regelmässig bis über  $750^{\circ}$  C. erhitzt. Die Anlage und Unterhaltung der Regenerativöfen kostet zwar ungefähr ebensoviel, als diejenige der besten eisernen Winderhitzungs-Apparate, in denen der Wind bis  $500^{\circ}$  C. erhitzt wird; aber die höhere Temperatur des Windes veranlasst bei den Hohöfen eine Ersparniss an Koks, welche pro Tonne reducirtes Eisen bis 200 Kilogr. beträgt. Es hat sich jedoch herausgestellt, dass die durch die Erhöhung der Temperatur des Windes bedingte Ersparniss an Koks nicht mit derselben gleichen Schritt hielt, sondern in dem Maasse, als man mit der Temperatur des Windes höher hinauf ging, rasch abnahm, und *Cochrane* glaubt daher, dass, wenn man die Temperatur des Windes von 750 auf  $900^{\circ}$  C. steigern würde, die dadurch noch veranlasste Ersparniss an Koks weniger als 50 Kilogr. pro Tonne Eisen betragen würde. Wie bereits in einer früheren Mittheilung *Cochrane's* (1869) angegeben ist, bedingt auch die Vergrösserung der Hohöfen eine erhebliche Ersparniss an Koks, was hauptsächlich darin seinen Grund hat, dass aus den grösseren Hohöfen die Gase mit einer niedrigeren Temperatur entweichen, also die Wärme vollständiger an den Inhalt der Oefen abgeben. Bei einem zu Ormerode befindlichen Hohofen von 565 Kubikmetern Inhalt, in welchem bei Anwendung eines bis über  $750^{\circ}$  C. erhitzten Windes ein 40 Proc. Eisen lieferndes geröstetes Erz verschmolzen wird, verbraucht man pro Tonne Eisen nur 1000 Kilogr. Koks.

*Cowper*<sup>1)</sup> berichtet über Verbesserungen beim Erhitzen der Gebläseluft für Hohöfen. Er constatirt, dass *Neilson*, als er 1828 den Plan, die Gebläseluft zu erhitzen, zur Ausführung brachte und eiserne Röhren dabei in Anwendung kamen, sich mit einer Temperatur von  $60-100^{\circ}$  F. begnügte. Später hat derselbe eine Temperatur von  $600$  bis  $650^{\circ}$  F. erzielt und nach der Zeit ist die Erhöhung derselben bis zu  $900^{\circ}$ , in einigen wenigen Fällen bis zu  $1000^{\circ}$  gestiegen. Damit wurde aber die Abnutzung so fühlbar, dass die Einführung der *Siemens'schen* Regenerativöfen als eine ausserordentliche Verbesserung beim Erhitzen der Gebläseluft angesehen werden musste, die ausserdem auch noch die Möglichkeit, die Gebläseluft bis zu  $1400$  oder  $1500^{\circ}$  zu erhitzen, an die Hand gab. Es wurde dadurch z. B. auf dem Eisenwerke zu *Ormesby* eine Ersparung von 4 Ctr. Koks auf 1 Tonne Roheisen erzielt.

*B. Samuelson*<sup>2)</sup> berichtet über die neuen Hohöfen zu *Newport* bei *Middlesborough*, in welchen grosse Brennstoffersparnisse und grössere Produktion dadurch erzielt wurde, dass man den Inhalt der Oefen von 5000 auf 16,000 und dann auf 30,000 Kubikfuss brachte und den

1) *Cowper*, Engineering 1870 X Nr. 2 July 12; Berg- u. hüttenm. Zeit. 1871 p. 132.

2) *B. Samuelson*, Berggeist 1871 Nr. 46 p. 2; Dingl. Journ. CCI p. 106; Polyt. Centralbl. 1871 p. 892.

Wind bis auf fast 600° C. erhitzte. J. Zeman<sup>1)</sup> bringt Notizen aus der Adalbert-Eisenhütte in Kladno.

Der Berggeist<sup>2)</sup> bringt einen beachtenswerthen Aufsatz über die Wärme und deren Wirkung in den Hohöfen. Nach den gewöhnlichen Annahmen wird die Wärme in Hohöfen verbraucht zur Reduktion des Eisenoxydes, Zersetzung der Zuschläge, Schmelzung von Roheisen und Schlacke, Zersetzung der Feuchtigkeit in Materialien und Gebläseluft und Erhitzen der Kühlwasser. Ausser den Verlusten durch Strahlung, Leitung und Absorption der Konstruktionen des Hohofenschachtes und der entweichenden Gase kommt noch ein meist nicht in Rechnung gezogener Faktor hinzu, der Verlust an Wärme, welcher durch die Expansion des Gebläsewindes von der ihm beim Passiren der Düsenmündung gegebenen Spannung und Dichtigkeit zu derjenigen, welche die Pressung der austretenden Gase reducirt, gegeben wird. Ein Beispiel erläutert die ungefähre Grösse dieses Verlustes.

Jüngst<sup>3)</sup> liefert Beiträge zur Kenntniss der Eisenhütten am Harze, speciell der Rothehütte bei Elbingerode. Nachdem der Verf. über Zweck, Entstehung und gegenwärtige Lage der Königl. Eisenhütten am Harze sich verbreitet, lehrt derselbe die Vorrichtungen und Arbeiten kennen, welche beim Uebergange vom Holzkohlen- zum Koksofenbetriebe zu Rothehütte erforderlich geworden sind. Dabei ist ein Roheisen (siehe unten) erzielt worden, welches, bei ausgezeichnetem Spiegel in Folge beginnender Krystallisation, für die Giesserei völlig geeignet ist und durch Umschmelzen noch vorzüglicher wird. Besonders interessant sind noch die Vergleichenungen des Rothehütter Koks- und Holzkohlenofenbetriebes mit dem anderer Länder, sowie die zahlreich mitgetheilten Analysen. Zum Messen der Temperaturen in verschiedenen Ofentiefen diente ein 10 Meter langer, 2 Centim. dicker Eisenstab, in welchen Stifte von Zinn, Zink und Kupfer eingetrieben waren, die bei verschiedenen Temperaturen schmelzen.

Roheisen.	Koks- ofen.	Holzkohlen- ofen.
Chem. geb. Kohlenstoff . . . . .	0,46	0,8812
Graphit . . . . .	2,55	2,279
Silicium . . . . .	1,71	1,4094
Schwefel . . . . .	0,018	0,0135
Phosphor . . . . .	0,432	0,2233
Mangan . . . . .	0,493	0,0101
Schlacken.		
Kieselsäure . . . . .	36,7	52,112
Thonerde . . . . .	16,7	12,414
Kalkerde . . . . .	46,7	31,350
Eisenoxydul . . . . .	0,2	—

1) J. Zeman, Techn. Blätter 1870 p. 149; Dingl. Journ. CXCVIII p. 31 u. 131.

2) Berggeist 1871 Nr. 55; Berg- u. hüttenm. Zeit. 1871 p. 299.

3) Jüngst, Preuss. Zeitschr. f. Berg-, Hütten- u. Salinenwesen 1871 XIX p. 68; Berg- u. hüttenm. Zeit. 1871 p. 291.

Die *Annales des mines*<sup>1)</sup> bringen folgende Analyse von Ofenbruch<sup>2)</sup> aus den Hohöfen von Stenay (Meuse).

Zinkoxyd . . . . .	89,10
Bleioxyd . . . . .	5,91
Eisenoxyd und Thonerde . . . . .	1,90
Kalkerde . . . . .	0,97
Schwefelsäure . . . . .	0,13
Kieselsäure . . . . .	0,56
	<hr/>
	98,57

Eine Einrichtung zum Ablöschen der Hohofenschlacken beschreibt G. d'Adelswärd<sup>3)</sup>.

Th. Wrightson<sup>4)</sup> construirte einen Apparat zum Heben und Senken des Gichtthutes bei Hohöfen.

E. Richters<sup>5)</sup> fand im Laufe des Jahres 1870 Gelegenheit, eine Reihe von Versuchen zu verfolgen, welche die Verhüttung der Röstrückstände der Pyrite<sup>6)</sup> zum Zwecke hatten. In Folge des hohen Schwefelgehaltes dieser Abbrände, welcher bis zu 6 Proc. steigen kann und welcher inbegriffen den Schwefelsäuregehalt der Asche des zu verwendenden Koks den Schwefelgehalt der Beschickung über alle Maassen gesteigert haben würde, erschien die Verhüttung der Rückstände *für sich* als nicht wol ausführbar. Dieselben wurden daher mit Eisenerz gattirt. Das Erz war der Hauptmasse nach (vorher gerösteter) derber Magneteisenstein, ausserdem bestand es aus wenig Blackband, geröstetem Thoneisenstein, Rasen- und Rotheisenerz. Die tägliche Produktion des betreffenden Hohofens betrug circa 450 Ctr., Pressung des Windes 4 Pfd. pro Quadratzoll, Temperatur desselben 360 bis 400° C. Verbrauch an Brennmaterial 150 bis 160 Pfd. Koks auf 100 Pfd. Roheisen, mit welchen gleichzeitig 100 bis 110 Pfd. Schlacken erblasen wurden.

Die erste Frage, welche beim Beginne der Versuche zur Erörterung kam, war folgende: „Bis zu welcher äussersten Grenze kann unter den gegebenen, übrigens, soweit ihre Regelung möglich ist, günstigsten Verhältnissen der Schwefel in der Beschickung steigen, ohne dass gleichzeitig der Schwefelgehalt des Roheisens dessen Qualität benachtheiligt?“ Da die jedesmalige directe Bestimmung des Gesamt-Schwefelgehaltes der Beschickung durch besondere Analysen sich als zu schwierig und unsicher erwies, so berechnete der Verf. denselben nachträglich aus dem bekannten Gewichte und dem jedesmal bestimmten Schwefelgehalt des Roheisens und der Schlacke<sup>7)</sup>.

1) Annal. des mines 4. livr. p. 113; Berg- u. hüttenm. Zeit. 1871 p. 291.

2) Jahresbericht 1868 p. 184.

3) G. d'Adelswärd, Polytechn. Centralbl. 1871 p. 757.

4) Th. Wrightson, Engineering 1871 May p. 368; Polytechn. Centralbl. 1871 p. 1154.

5) E. Richters, Dingl. Journ. CXCLIX p. 292; Polytechn. Centralbl. 1871 p. 506; Chem. Centralbl. 1871 p. 235; Berg- u. hüttenm. Zeit. 1871 p. 120.

6) Jahresbericht 1868 p. 168 u. 169.

7) Der Verf. ging dabei von der Voraussetzung aus, dass sich sämmtlicher Schwefel in der Schlacke und dem Eisen wiederfinde, die Gichtgase mithin voll-



Von dem Gesamt-Schwefelgehalt des Roheisens und der Schlacke zog er nämlich den Schwefelgehalt der Zuschläge und des Brennmaterials, welchen er nach den vorliegenden Analysen als constant annahm, ab; der Rest wurde dann als in den Erzen vorkommend betrachtet und aufgeführt.

Was die in der obigen Frage erwähnten günstigsten Verhältnisse für die Entschwefelung des Eisens betrifft, so ist zu berücksichtigen, dass die Entschwefelung fast ausschliesslich im Schmelzraume erfolgt, wo sich das flüssige Eisen und die Schlacke mit einander in Berührung befinden. Die Schlacke kann um so mehr Schwefel aufnehmen, je basischer sie ist. Eine hohe Temperatur der Schmelzzone und eine starke Basicität der Schlacke sind daher zwei Grundbedingungen, von welchen die Gewinnung eines schwefelarmen Eisens aus einer schwefelreichen Beschickung abhängt. Dass beide übrigens sehr bald ihre Grenzen finden, über die hinaus zu gehen unmöglich ist, selbst wenn man schwer wiegende pecuniäre Rücksichten ausser Acht setzen wollte, ist selbstverständlich. Hinsichtlich der Frage: welchen Schwefelgehalt des Roheisens will man noch als zulässig gelten lassen? ging man von dem Grundsatz aus, dass die Aufgabe in der Erzeugung eines so schwefelarmen Roheisens bestehe, dass der Schwefelgehalt desselben der Verwendbarkeit für irgend welche Zwecke nicht hindernd in den Weg trete, und zwar dienten in dieser Hinsicht die Angaben verschiedener Bessemerhütten als Richtschnur, welche einen Schwefelgehalt von 0,04 Proc. noch als zulässig bezeichnen.

Die Versuche wurden nun in der Weise ausgeführt, dass man nach und nach die Menge der Abbrände in der Gattirung, gleichzeitig aber auch den Kalkzuschlag vermehrte, und hiermit so lange fortfuhr, bis einestheils die Strengflüssigkeit der Schlacke einen weiteren Kalkzuschlag verbot, und andernteils der Schwefelgehalt des erblasenen Roheisens bei gutartigem Ofengange noch unter dem so eben angegebenen Maximum blieb. Die Grenzen, zu denen man hierbei gelangte, finden sich in den nachfolgenden Angaben gezogen:

I. Die Beschickung bestand aus:	II. Mit Berücksichtigung der Koksasche kommen auf 100 Pfd. Eisen (Fe):
38,0 Proc. gerüstetem Magneteisenstein	40,8 SiO <sub>2</sub>
25,5 „ Kiesabbränden <sup>1)</sup> . . . .	12,3 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
1,5 „ rohem Blackband . . . .	53,5 CaO
35,0 „ Kalkstein . . . . .	6,5 MgO
	4,6 S
<hr/> 100,0	

ständig schwefelfrei seien. Ist dies auch wol nicht ganz richtig (vgl. Th. Scheerer, Lehrbuch der Metallurgie 1853 Bd. II p. 30, wo von Ebelmen's Versuchen die Rede ist), so ist der hierdurch entstehende Fehler doch sehr gering; denn jedenfalls ist der Schwefelgehalt der Gichtgase nur ein verschwindend kleiner Bruchtheil der grossen Schwefelmenge der Beschickung.

1) Der Verf. giebt nachstehend eine Analyse derselben (von Phosphorsäure waren sie vollständig frei):

Auf 100 Pfd. Erze und Zuschläge kamen 54 Pfd. Koks, auf 100 Pfd. Roheisen 154 Pfd. Von obigen 4,6 Schwefel waren 3,9 in den Erzen enthalten. Da 100 Pfd. Roheisen 93 Pfd. Fe und 3,0 Pfd. Silicium enthielten, 100 Pfd. Fe mithin 107,5 Pfd. Roheisen entsprachen, so blieben für diese zur Schlackenbildung die *sub II* aufgeführten Verbindungen minus 6,9 Pfd.  $\text{SiO}_2$  übrig, und man erhält, wie die Rechnung ergibt, für 100 Pfd. Roheisen fast genau 100 Pfd. Schlacke von folgender Zusammensetzung <sup>1)</sup>:

a) berechnet:	b) gefunden:
30,6 Proc. $\text{SiO}_2$	31,29 Proc. $\text{SiO}_2$
11,5 " $\text{Al}_2\text{O}_3$	10,36 " $\text{Al}_2\text{O}_3$
42,3 " $\text{CaO}$	41,08 " $\text{CaO}$
6,0 " $\text{MgO}$	5,91 " $\text{MgO}$
9,6 " $\text{CaS}$	0,90 " $\text{FeO}$
	Spur Mn und $\text{PO}_3$
	9,60 " $\text{CaS}$
<hr/> 100,0	<hr/> 99,14

Die Sauerstoff-Verhältnisse sind folgende:

$$\text{RO} \quad \text{Al}_2\text{O}_3 \quad \text{SiO}_2 \\ 14,29, \text{ resp. } 16,43^2) : 4,83 : 16,68.$$

Das graue, graphitische Roheisen enthielt:

0,133 Proc.	gebundenen Kohlenstoff
2,976 "	Graphit
0,022 "	Schwefel
0,031 "	Phosphor
3,002 "	Silicium.

Die Schlacke war lichtgrau, steinig und sehr strengflüssig; im Uebrigen war der Ofengang ein durchaus normaler und gutartiger.

Nicht immer jedoch gelang die Erzeugung eines so schwefelarmen Roheisens, wie oben angegeben; sobald die Temperatur der Schmelzzone sank und der Ofengang ein minder garer wurde (wobei derselbe indessen vom

4,35 HO
43,36 Fe
0,16 Mn
13,92 $\text{SiO}_2$
4,84 $\text{Al}_2\text{O}_3$
0,02 $\text{CaO}$
8,83 $\text{ZnO}$
4,35 $\text{SO}_3$
1,53 S
18,64 O und Verluste
Spur Ni und As
<hr/> 100,00

1) Da die Zusammensetzung einiger der nachfolgenden Schlacken berechnet ist, so hat der Verf. oben die Art der Berechnung etwas näher angedeutet und das Resultat neben das gefundene gestellt, um zu zeigen, wie weit beide übereinstimmen.

2) Letztere Zahl, wenn man das  $\text{CaS}$  als  $\text{CaO}$  in Rechnung bringt, also die Sauerstoff-Verhältnisse nicht sowol der Schlacke als der schlackengebenden Bestandtheile berücksichtigt.

Rohgange noch weit entfernt blieb), fiel bei gleicher Basicität der Schlacke und selbst bei geringerem Schwefelgehalt der Beschickung das Roheisen bedeutend schwefelreicher aus. Nimmt die Temperatur des Schmelzraumes in Folge unvermeidlicher Störungen und Unregelmäßigkeiten im Betriebe in nur verhältnissmässig geringem Grade ab, so erhält man statt des grauen, graphitischen Eisens halbirtes, dessen Schwefelgehalt erheblich grösser ist. Sehr klar tritt nun der Einfluss einer Temperaturabnahme des Schmelzraumes in den nachfolgenden Analysen entgegen.

I. Die Beschickung  
bestand aus:

II. Mit Berücksichtigung  
der Koksasche kommen  
auf 100 Fe:

36,4 Proc.	geröstetem Magneteisenstein	36,6	SiO <sub>2</sub>
15,0 "	Rotheisenstein . . . . .	12,1	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
12,0 "	Kiesabbränden . . . . .	51,8	CaO
3,1 "	Rasenerz . . . . .	6,2	MgO
33,5 "	Kalkstein . . . . .	3,3	S

Auf 100 Pfd. Roheisen kamen 153 Pfd. Koks und wiederum, wie früher, annähernd 100 Pfd. Schlacke. Von obigen 3,3 S waren 2,6 im Erze.

Zusammensetzung der Schlacke.

32,05	Proc.	SiO <sub>2</sub>
11,18	"	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
0,34	"	FeO
42,57	"	CaO
5,80	"	MgO
6,75	"	CaS
<hr/>		
98,69		

Die Sauerstoff-Verhältnisse sind folgende:

RO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>
15,22, resp.	16,71	5,21 : 17,09.

Die Basicität der Schlacke war, wie die Zahlen zeigen, derjenigen der vorigen Gattirung fast gleich. Dagegen verminderte sich der relative Schwefelgehalt um 1,3, d. i. um fast ein Drittel. Der Verbrauch an Brennmateriel war fast genau derselbe; auch die übrigen Verhältnisse, was Pressung und Temperatur des Windes anlangt etc., wurden nicht geändert.

Das erblasene Eisen war theils grau, graphitreich (Nr. I), theils halbirt (Nr. IV); Nr. II und III sind Uebergänge zwischen I und IV, derart, dass ersteres nach I, letzteres nach IV neigt.

	Nr. I.	II.	III.	IV.
Kohlenstoff, gebunden	0,411	—	0,751	1,540
Graphit . . . . .	2,494	—	2,084	1,305
Schwefel . . . . .	0,049	0,088	0,096	0,224
Phosphor . . . . .	0,039	—	—	0,066
Silicium . . . . .	2,098	—	1,530	1,269

Zieht man die Zusammensetzung des aus der ersten Gattirung erblasenen Eisens mit in Betracht, so tritt in den obigen Zahlen der Einfluss des Ofenganges auf die Entschwefelung, beziehungsweise Zusammensetzung des Eisens auf's Klarste und Unverkennbarste entgegen. Die hohe Temperatur des

Schmelzraumes zeigt sich deutlich in dem hohen Siliciumgehalt (3,00 Proc.) des Eisens der ersten Gattirung. In den drei, resp. vier letzten Roheisen nimmt derselbe von I nach IV stufenweise ab. In dem Maasse, wie das Silicium sich vermindert, wächst der Schwefelgehalt; er steigt von 0,02 auf 0,22 Proc., also um mehr als das Zehnfache, wofür sich lediglich die niedrigere Temperatur des Schmelzraumes als übrigens vollkommen ausreichender, mit der sonstigen Zusammensetzung des Eisens durchaus im Einklange stehender Erklärungsgrund angeben lässt. Der Gang des Ofens war auch bei dem Eisen Nr. IV normal gar, was sowol aus der Beschaffenheit der Schlacke wie aus dem immerhin nicht unbedeutenden Gehalt des Eisens von 1,269 Proc. Kiesel hervorgeht. Beachtung verdient noch der Kohlenstoff. Die Summe an gebundenem und graphitischem Kohlenstoff ist bei allen fünf Eisensorten annähernd dieselbe. Das verschiedene Aussehen derselben beruht lediglich auf der ungleichen Menge des ausgeschiedenen Kohlenstoffes, wofür der bekannte Einfluss des Siliciums auf die Graphitbildung wiederum die Erklärung abgiebt. Im Ganzen ist die Kohlunng, theils wegen des bedeutenden Schwefelgehaltes der Gattirung, theils wol auch wegen der derben Beschaffenheit des die Hauptmasse der Erze bildenden Magneteisensteines keine sehr beträchtliche, aber immerhin ausreichende.

Wie oben schon angeführt, waren in der ersten Gattirung sowol hinsichtlich des Schwefelgehaltes als der Basicität der Schlacke die äussersten Grenzen erreicht. Da die Schlacke sehr strengflüssig war, so versuchte man diesem Uebelstande unter gleichzeitiger Verminderung der Kiesabbrände von 25 auf 19 Proc. durch eine etwas grössere Acidität derselben abzuhelpen. Da das Bestreben zugleich auf die Erzeugung eines möglichst phosphorarmen Eisens gerichtet war, so ersetzte man den bis dahin benutzten milden, nur circa 87 Proc.  $\text{CaO}$ ,  $\text{CO}_2$  enthaltenden phosphorsäurereichen Kalkstein durch einen fast vollkommen reinen, krystallinischen, indem man zugleich unbrauchbar gewordene Kapseln der Porcellan-Fabriken als phosphorsäurefreien Zuschlag benutzte. Die Kapselscherben enthielten 61,1 Proc.  $\text{SiO}_2$  und 36,6 Proc.  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

I. Die Beschickung bestand  
zunächst aus:

44,7 Proc.	geröstetem Magneteisenstein
19,2 "	Kiesabbränden . . . .
21,7 "	krystallinischem Kalkstein . . . .
8,4 "	mildem Kalkstein . . . .
4,2 "	Kapselscherben . . . .
1,8 "	Rotheisenstein.

II. Auf 100 Fe kommen  
mit Berücksichtigung  
der Koksasche:

39,1 Proc.	$\text{SiO}_2$
12,8 "	$\text{Al}_2\text{O}_3$
50,7 "	$\text{CaO}$
7,4 "	$\text{MgO}$
3,9 "	S

Auf 100 Pfd. Eisen und 100 Pfd. Schlacke wurden verbraucht 149 Pfd. Koks. Von obigen 3,9 S waren 3,25 im Erze enthalten.

Das erblasene Roheisen war zum grössten Theil grau und graphitreich; der Schwefelgehalt schwankte zwischen 0,083 und 0,060 Proc. Nachstehend theilt der Verf. die Zusammensetzung eines näher untersuchten Eisens und der zugehörigen Schlacke mit.

1) Eisen, grau.		2) Schlacke.	
0,206 Proc.	gebundener Kohlenstoff	31,12 Proc.	SiO <sub>2</sub>
2,487 "	Graphit . . . . .	12,07 "	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
0,033 "	Schwefel . . . . .	41,55 "	CaO
2,560 "	Silicium . . . . .	6,98 "	MgO
		0,31 "	FeO
		8,08 "	CaS
		<hr/>	
		100,11	

Sauerstoff-Verhältnisse der Schlacke:

RO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>
14,71,	resp. 16,50	: 5,62 : 16,59.

Es wurde jetzt dieselbe Beschickung mit einem weiteren Zusatz von 3,77 Proc. Kapselscherben verhüttet. Die auf 100 Pfd. Roheisen fallende Schlackenmenge wurde dadurch von 100 auf 109 Pfd. erhöht. Die acidere Schlacke war leichtflüssig geworden, lichtgrau, eisenoxydularm, steinigt. Das Eisen dagegen, welches mit derselben erblasen wurde, war nicht mehr tief grau, sondern nur noch halbirt; der Schwefelgehalt schwankte zwischen 0,110 und 0,146 Proc.

Nachstehend giebt der Verf. die Analyse eines solchen Roheisens, wie die der zugehörigen Schlacke (berechnet).

1) Eisen, halbirt.		2) Schlacke.	
1,132 Proc.	gebundener Kohlenstoff	34,69 Proc.	SiO <sub>2</sub>
1,756 "	Graphit . . . . .	14,01 "	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
0,146 "	Schwefel . . . . .	37,47 "	CaO
0,045 "	Phosphor . . . . .	6,33 "	MgO
1,996 "	Silicium . . . . .	7,50 "	CaS
		<hr/>	
		100,00	

Sauerstoff-Verhältnisse der Schlacke:

RO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>
13,23,	resp. 14,90	: 6,52 : 18,50.

Die im Verhältniss zum Schwefelgehalt recht beträchtliche Menge Silicium, welche das Eisen enthielt, ist vielleicht zum Theil auf Rechnung der saureren Schlacke zu setzen; sie weist aber andererseits auch wieder auf die hohe Temperatur des Gestellraumes hin, und es erscheint charakteristisch für den Einfluss einer möglichst starken Basicität der Schlacke, dass trotz jenes günstigen Umstandes die Entschwefelung des Eisens viel unvollständiger als früher erfolgte.

Bemerkenswerth ist die grosse Menge Kiesel, welche trotz der äusserst basischen Schlacken stets in die schwefelarmen Roheisen überging. Die Beziehung zwischen Schwefel- und Siliciumgehalt ist keine directe und unmittelbare; sie existirt nur insofern, als dieselben Verhältnisse des Ofenganges, unter welchen der Schwefel entfernt wird, die Aufnahme des Siliciums zur Folge haben.

Das schwefelärmste und zugleich kieselreichste Eisen (nebst zugehöriger Schlacke), welches bei den Versuchen überhaupt resultirte, hatte folgende Zusammensetzung:

1) Eisen.	2) Schlacke (berechnet).
0,366 Proc. gebundener Kohlenstoff	32,10 Proc. $\text{SiO}_2$
2,416 " Graphit . . . . .	12,39 " $\text{Al}_2\text{O}_3$
0,013 " Schwefel . . . . .	42,63 " $\text{CaO}$
0,103 " Phosphor . . . . .	5,68 " $\text{MgO}$
3,485 " Silicium (!) . . . . .	7,20 " $\text{CaS}$
	<hr/> 100,00

### Sauerstoff-Verhältnisse der Schlacke:

RO	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{SiO}_2$
14,44, resp.	16,04	5,77 : 17,11.

Die vorstehenden Mittheilungen dürften ein Bild davon gewähren, in welchem Maasse und unter welchen Bedingungen die Verhüttung so schwefelreicher Eisenerze, wie die Kiesabbrände sind, gelingt.

Ueber die Verhüttung titanhaltiger Eisenerze macht Burkart<sup>1)</sup> Mittheilungen.

Ueber die Legirungen von Eisen und Mangan [und deren Anwendung zur Darstellung von Bessemerstahl<sup>2)</sup>] sind im Laufe des Jahres mehrere Arbeiten erschienen. Die bedeutungsvollste derselben ist die von Ferd. Kohn<sup>3)</sup> (in London), die wir im Nachstehenden im Auszuge mittheilen. Die Eigenschaften reiner Legirungen von Eisen und Mangan sind bis jetzt noch nicht vollständig erforscht worden. Viele Metallurgen sind der Meinung, dass ein merklicher Mangangehalt im Stabeisen und Stahl die Geschmeidigkeit und Elasticität des Metalles erhöhe, und dass aus diesem Grunde zur Erzeugung von gutem Gussstahl ein Zusatz von Mangan unerlässlich sei. Andere behaupten dagegen, dass das Mangan Härte und grosse Festigkeit auf Kosten der Hämmerbarkeit und Geschmeidigkeit erzeugt, also auf Kosten von Eigenschaften, welche bei allen neueren Sorten von „weichem Stahl“ hauptsächlich angestrebt werden. Nach dieser letzteren Ansicht würde die Wirkung des Mangans beim Stahlmachen einfach in der Entfernung des überschüssigen Sauerstoffes und Siliciums aus der Masse bestehen, indem es sich mit diesen nachtheilig wirkenden Elementen verbindet und mit denselben aus dem Metall in die Schlacke übergeht. Ungeachtet der verschiedenen Ansichten hinsichtlich der Wirkung des Mangans beim Stahlfabrikations-Processen stimmen doch alle Stahlproducenten in England wie in den übrigen Ländern in dem Punkte vollständig überein, dass die Anwendung von Mangan bei der Darstellung von Gussstahl eine praktische Nothwendigkeit sei. Bei dem älteren Processen, dem Umschmelzen von Blasen- oder Cementstahl im Schmelztiegel, ist der Zusatz von Mangancarburet (ein im Jahre 1839 dem Erfinder Josiah Marshall Heath patentirtes Verfahren) oder der Zusatz eines Gemenges von Manganoxyd mit dem zur Reduktion desselben hin-

1) Burkart, Berggeist 1871 Nr. 27 p. 159; 28 p. 165; 30 p. 182.

2) Jahresbericht 1857 p. 35, 36; 1859 p. 35; 1861 p. 48; 1863 p. 75; 1865 p. 161, 164; 1869 p. 56.

3) Ferd. Kohn, Engineering 1870 Septbr. p. 194; Berg- u. hüttenm. Zeit. 1870 p. 419; Dingl. Journ. CXCVIII p. 305; Polyt. Centralbl. 1871 p. 110 u. 1080.

reichenden Kohlenstoff noch jetzt üblich. Bei dem Bessemerproceß ist der Zusatz einer Verbindung von Eisencarburet mit Mangancarburet (Spiegeleisen) ein wesentliches Element des praktischen Erfolges, und eine ähnliche Anwendung von Manganlegirungen ist auch beim Martin-Siemens'schen Proceß, sowie bei mehreren anderen neueren Methoden der Stahlfabrikation eingeführt. Die Reduktion von reinem Mangan aus seinen Erzen oder die Darstellung eines reinen Mangancarburets bietet bedeutende praktische Schwierigkeiten dar; die grosse Verwandtschaft des Mangans zum Sauerstoff und die Leichtigkeit, mit welcher die Oxyde dieses Metalles sich mit Kieselsäure zu einer bei verhältnissmässig sehr niedriger Temperatur flüssigen Schlacke verbinden, macht jedes Verfahren, metallisches Mangan darzustellen, zu einer im Grossen äusserst schwierig auszuführenden und in der Praxis sehr kostspieligen Operation. Die Erzeugung von metallischem Mangan ist daher in der Praxis nie mit Erfolg durchgeführt worden, und offenbar hat auch Heath seine ursprüngliche Absicht, Mangancarburet zu fabriciren, wieder aufgegeben, indem er es vorzieht, die Stahlschmelztiegel mit einem Gemenge von Manganoxyd und Kohle zu beschicken, welches bedeutend billiger zu stehen kommt.

Das zur neueren Stahlfabrikation erforderliche metallische Mangan wird hauptsächlich in Form von Eisen-Mangan-Legirungen [sogenannter Ferromanganes<sup>1)</sup>] bezogen, welche mittelst verschiedener Proceße dargestellt werden und in ihrer Zusammensetzung wie in ihren Eigenschaften bedeutend von einander abweichen.

Eisen-Mangan-Legirungen lassen sich aus natürlichen oder künstlichen Gemengen der Erze beider Metalle um so leichter reduciren, je grösser der Eisen- und je niedriger der Mangangehalt des Produktes sein soll. Das in den Hohöfen Schwedens, Oesterreichs und vieler anderer Länder erblasene gewöhnliche Roheisen enthält 1—3 Proc. Mangan, welches von einem Gehalte der dort verhütteten späthigen Erze an kohlensaurem Manganoxydul herrührt; die Menge des reducirten und in das Eisen übergegangenen Mangans wird lediglich durch den Kieselsäuregehalt der Schlacke bedingt. Eine besondere Sorte von derartigem Roheisen, welche einen Mangangehalt von 7—11 Proc. hat, ist das bekannte Spiegeleisen aus dem Siegenerlande (rheinisch-westphälischer Hauptbergdistrict). Dieses Roheisen wird aus Spatheisenstein erblasen, einer krystallinischen Verbindung von kohlensaurem Eisenoxydul und kohlensaurem Manganoxydul, welche namentlich am Stahlberge bei Müsen eine mächtige Lagerstätte bildet. Die Erzeugung von Spiegeleisen erfordert jedoch einen ganz besonderen Betrieb des Hochofens; die Periode des Schmelzprocesses, in welcher die Kohlung des reducirten Metalles zu erfolgen hat, muss möglichst verlängert und aus diesem Grunde der Ofengang so geleitet werden, dass eine rasche Reduktion der Erze erfolgt, das reducirte Metall aber längere Zeit seinen schwammigen Zustand beibehält, bevor wirkliche Schmelzung stattfindet. Das Eisen muss sich bei einer Temperatur kohlen,

1) Vergl. M. Darmstadt's Analyse der Ferromanganes, Jahresber. 1869 p. 56.

welche zur Reduktion von Silicium aus der Schlacke nicht hoch genug ist; die Temperatur, bei welcher das Mangan sich aus seinen Erzen reducirt, ist jedoch fast ebenso hoch, als die, bei welcher Silicium in das Metall übergehen kann. Die Gegenwart einer beträchtlichen Menge von Silicium würde aber die Bildung von Spiegeleisen verhindern, weil im flüssigen Eisen vorhandenes Silicium den gebundenen Kohlenstoff in Graphit umzuwandeln strebt; anstatt Spiegeleisen würde man also, je nach der Ofentemperatur, graues oder halbirtes Roheisen erhalten. Bei zu niedriger Ofentemperatur hingegen, oder bei zu kurzer Dauer der Kohlungsperiode, würde gewöhnliches weisses Roheisen erzeugt, welches nur wenig chemisch gebundenen Kohlenstoff und sehr wenig Mangan enthält. Der Kunstgriff bei der Darstellung von Spiegeleisen bestand früher hauptsächlich darin, das Erz durch Zubrennen rasch reducirt zu machen, als Zuschläge gebrannten Kalk und nur eine geringe Menge Thonschiefer anzuwenden, um das Kohlungsstadium so schnell als möglich zu erreichen und, um die Temperatur der Schmelzungszone niederzuhalten und auf diese Weise das unmittelbar vorhergehende Stadium so viel nur irgend möglich zu verlängern, mit kaltem Winde und mit Holzkohlen zu blasen. Mit neuen Verbesserungen und der Nothwendigkeit, an vegetabilischem Brennstoff zu sparen, haben die Siegener Hohofenmeister gelernt, Spiegeleisen mit heissem Winde und Koksbetrieb, unter Benutzung der Gichtgase und bei hoher Temperatur der Schmelzzone, zu erblasen. Dies erzielt man im Wesentlichen, indem man zum Fernhalten des Siliciums hauptsächlich einen Zuschlag von überschüssigem, gebranntem Kalk anwendet, welcher auch dazu beiträgt, die nachtheilige Wirkung des Schwefels der Koks auf das Eisen zu verhüten. Mit allen diesen Vorsichtsmaassregeln ist es jedoch nicht möglich, zu jeder Zeit und continuirlich in demselben Ofen Spiegeleisen zu erzeugen. Schwankungen in der Temperatur und in der Pressung des Gebläsewindes und andere ähnliche, anscheinend geringfügige Ursachen ändern das Produkt aus Spiegeleisen zu grauem oder halbirtem Roheisen um, wenn die Temperatur zu hoch oder die Schlacke zu reich an Kieselsäure ist, oder wenn die Koks zu viel Schwefel enthalten; andererseits wird anstatt des Spiegeleisens gewöhnliches weisses Roheisen erblasen, wenn die Temperatur zu niedrig ist, oder die Gichten zu schwer sind. Selbst bei den am besten betriebenen, speciell für die Erzeugung von Spiegeleisen bestimmten Hohöfen beträgt das Ausbringen an demselben nur 70—80 Proc. von der gesamten Jahresproduktion; der Rest besteht entweder aus grauem oder aus weissem Roheisen. Der Mangangehalt des Siegener Spiegeleisens beträgt selten über 10 Proc., im Durchschnitt etwa 7 Proc. Der Gehalt an gebundenem Kohlenstoff ist beinahe constant und beträgt 5 Proc. Beim Zusatz einer Quantität Spiegeleisen zu einer Charge von entkohltem Eisen wird daher nothwendig auf eine gegebene Menge Mangan, welche in die Charge eingeführt werden soll, eine entsprechende Menge Kohlenstoff zugebracht; dies veranlasst aber eine Schwierigkeit bei der Darstellung sehr weicher Stahlsorten, welche wol jeder Bessemerstahl-Fabrikant ernstlich gefühlt hat, und welche nur durch grosse Erfahrung im Converterbetriebe bis zu einem gewissen Grade überwunden werden kann.



Um sehr weichen Bessemerstahl mit Siegener Spiegeleisen darzustellen, ist man jetzt genöthigt, die Charge in solchem Grade zu „überblasen“, dass dem Metall eine nicht nur zur Oxydation alles vorhandenen Mangans und Siliciums, sondern auch zur Verbrennung des grösseren Theiles des mit dem Spiegeleisen zugeführten Kohlenstoffes genügende Menge Sauerstoff zugeführt wird. Dieses Verfahren ist jedoch nur ein Nothbehelf, der mit zahlreichen Nachtheilen verknüpft ist, und das Bedürfniss manganreicherer Eisenlegirungen hat sich schon seit längerer Zeit bei allen englischen Stahlfabrikanten geltend gemacht. Bessemer selbst hat diesem Bedürfniss zuerst Ausdruck gegeben, und zwar in der Specification des Patentes, welches er auf die Fabrikation einer dreifachen Verbindung von Eisen, Mangan und Silicium und die Anwendung derselben anstatt des gewöhnlichen Spiegeleisens bei seiner Stahlfabrikation nahm. Das von Bessemer angegebene Verfahren zur Darstellung dieser Verbindung wurde von Prieger<sup>1)</sup> (in Bonn) zur praktischen Ausführung gebracht; derselbe lieferte Eisen-Mangan-Legirungen, welche bis 60 Proc. Mangan enthielten. Die Darstellungsweise ist folgende: Ein Graphittiegel wird mit einem Gemenge von Gusseisengranalien, Mangansuperoxyd, gepulvertem Flaschenglase und einer reichlichen Quantität Holzkohlenpulver beschickt und zur Reduktion des Mangans genügend lange einer sehr hohen Temperatur ausgesetzt; je stärker die angewendete Hitze ist, desto manganreicher fällt die Legirung aus. Dieses Verfahren wurde von mehreren Stahlfabrikanten auf ihren Werken eingeführt, wegen seiner Kostspieligkeit aber wieder aufgegeben.

Eine andere Methode zur fabrikmässigen Darstellung von Eisenmangan wurde von Will. Henderson<sup>2)</sup> (in Glasgow) erfunden und in den Specificationen mehrerer ihm in den Jahren 1860 bis 1869 ertheilten Patente beschrieben. Sein Verfahren ist längere Zeit auf der Phönix-Giesserei in Glasgow von Thomas Edington und Söhnen angewendet worden. Es besteht in der Reduktion eines Gemenges von kohlensaurem Manganoxydul und Eisenoxyd in Gegenwart von überschüssigem Kohlenstoff mittelst einer neutralen oder reducirenden Flamme auf dem offenen Herde eines Siemens'schen Ofens. Die Herdsohle wird mit grosser Sorgfalt aus Kokspulver hergestellt, welches mittelst eines geeigneten Bindemittels zu einem festen und dauerhaften (grossen) Kohlentiegel verarbeitet wird. Die Beschickung der Metalloxyde wird zu feinem Pulver gemahlen und mit Holzkohlen- oder Kokspulver innig gemengt; die ganze Masse wird mehrere Stunden lang der Rothglühhitze ausgesetzt, wobei sie sich in einen Metallschwamm umwandelt, welcher die aus den beiden Oxyden reducirten Metalle enthält, die, wenn die Temperatur bis zur vollen Weissglut gesteigert wird, zu einem Regulus zusammenfliessen. Die Menge des in dieser Weise reducirten Mangans hängt hauptsächlich von der Höhe der Temperatur ab, welcher das Metallbad in diesem Stadium der Operation ausgesetzt wird. Aus diesem Grunde, und auch wegen der Nothwendigkeit, eine oxydirende Flamme zu vermeiden, ist.

1) Jahresbericht 1865 p. 161.

2) Jahresbericht 1865 p. 164.

die Anwendung des Siemens'schen Ofens bei diesem Verfahren unerlässlich. Ungeachtet aller Vorsichtsmaassregeln ist es jedoch nicht möglich, alles in der Beschickung enthaltene Mangan zu reduciren und in den Regulus zu bringen. Dies wird hauptsächlich durch die Kieselsäure verursacht, welche in dem Erzgemenge enthalten ist oder während der Operation mit demselben in Berührung kommt; denn die Affinität des Manganoxyduls zur Kieselsäure ist so gross, dass fast gar keine Reduktion stattfindet, so lange noch freie Kieselsäure mit dem Manganerze in Contact ist. Das Produkt der Verbindung ist eine leichtflüssige Schlacke von einer charakteristisch hellgrünen Farbe und sehr hohem Mangangehalte. Das mit der Kieselsäure sich verbindende Mangan geht daher für den Metallkönig gänzlich verloren, und nur ein Theil desselben lässt sich dadurch wieder gewinnen, dass man diese Schlacken dann bei anderen Schmelzprocessen benutzt. Bei geeigneter Wahl der Materialien stellt sich der Mangangehalt der mittelst dieses Verfahrens erhaltenen Legirung auf durchschnittlich 20—30 Proc. Ein Ofen von gewöhnlichen Dimensionen, von einem einzigen Arbeiter bedient, liefert binnen 24 Stunden beiläufig 15 Ctr. Eisenmangan. Die Hauptausgabe veranlasst das kohlen saure Manganoxydul, dessen Preis beträchtlichen Schwankungen unterworfen ist. Die Produktionskosten einer Tonne Eisenmangan mit 20 bis 25 Proc. Mangangehalt belaufen sich, den derzeitigen Maximalpreis des kohlen sauren Manganoxyduls angenommen, auf ungefähr 7 Pfd. Sterl.; indessen werden diese Kosten sich bei längerer Erfahrung und bei weiterer Entwicklung des Verfahrens in Zukunft höchst wahrscheinlich sehr bedeutend vermindern.

Der Werth einer reichen Manganlegirung für die Bessemerstahl-Fabrikation ist ein sehr grosser. Für die Erzeugung der weichsten Stahlsorten wurde früher eine 15—20 Proc. Mangan enthaltende Legirung von vielen der ausgezeichnetsten englischen Metallurgen als unentbehrlich betrachtet, und aus diesem Grunde war der Preis, welchen die Stahlfabrikanten für diese Legirung zu zahlen pflegten, sehr hoch. Nach der ursprünglich von Bessemer selbst aufgestellten Regel wurde das Eisenmangan für jedes Procent des in ihm enthaltenen Manganmetalles zu 1 Pfd. Sterl. per Tonne berechnet, so dass eine Legirung mit 25 Proc. Mangangehalt einen Werth von 25 Pfd. Sterl. per Tonne repräsentirte. Jetzt ist diese etwas willkürliche Berechnungsweise aufgegeben, und man normirt den Preis des Eisenmangans nach dem jeweiligen Preise des rheinpreussischen Spiegeleisens, verglichen mit dem Preise eines Gemenges von gewöhnlichem Hämatitroheisen und derjenigen Menge Eisenmangan, durch welche der Masse ein dem des Spiegeleisens gleichkommender Mangangehalt mitgetheilt wird. Nimmt man z. B. den Preis eines durchschnittlich 7 Proc. Mangan enthaltenden Spiegeleisens zu 7 Pfd. Sterl. an, so ist das äquivalente Gemenge von Hämatitroheisen und 21procentigem Eisenmangan in nachstehender Weise zu berechnen:

	Pfd. Sterl.
2 Tonnen Hämatitroheisen à 4 Pfd. Sterl. . . . .	8
1 Tonne Eisenmangan . . . . .	13
geben 3 Tonnen Metall von 7 Proc. Mangangehalt . .	21

Man sieht daher, dass der Handelswerth eines 21procentigen Eisenmangans in England unter gewöhnlichen Umständen zu 18 Pfd. Sterl. per Tonne im Minimum gerechnet werden muss. Hiernach ist auch einleuchtend, dass die Fabrikation dieser künstlichen Legirungen einen lohnenden Industriezweig und ein vortheilhaftes Nebengeschäft für jedes Bessemerstahlwerk bilden würde<sup>1)</sup>.

Nach einem von G. Thomson<sup>2)</sup> (in Glasgow) gemachten Vorschlage soll man das (anstatt des Spiegeleisens bei der Darstellung von Bessemerstahl zur Verwendung kommende) Eisenmangan vortheilhaft in der Weise fabriciren können, dass man zunächst Manganerz durch Erhitzen mit kohlenstoffhaltiger Substanz in einem Bade oder unter einer Decke von einem geschmolzenen Salze, wie Chlornatrium oder einem anderen bei der angewendeten Temperatur flüchtigen Chloride, reducirt, und das so erhaltene Mangan dann mit Eisen verbindet. Zu diesem Zwecke nimmt man auf 100 Th. Manganerz 30 Th. gewöhnliche Steinkohle, 30 Th. Kochsalz und 10 Th. Kalk. Diese Stoffe werden pulverisirt, gemischt und die Mischung in einem Flammofen bis ungefähr zum Weissglühen erhitzt. Ein Hüttenmann wird bei einiger Erfahrung nach den im Verlaufe des Schmelzprocesses auftretenden Erscheinungen leicht beurtheilen können, ob noch mehr Kochsalz erforderlich, oder ob die Menge der kohligten Substanz zu gross oder zu klein ist. Es ist bei diesem Verfahren beträchtlich weniger kohlige Substanz nöthig, als bei den bisher gebräuchlichen Methoden, und deshalb kann das Schmelzen bei niedrigerer Temperatur und rascher ausgeführt werden. Durch das Kochsalz soll die Luft von dem reducirten Mangan abgehalten werden; man muss daher, wenn es sich als wahrscheinlich herausstellen sollte, dass das vorhandene Kochsalz sich vor der Beendigung der Schmelzoperation gänzlich verflüchtigen werde, noch mehr Kochsalz zusetzen, um die schützende Decke zu erhalten. Um nun Eisenmangan darzustellen, setzt man das mittelst dieses Verfahrens erhaltene schwammförmige Manganmetall geschmolzenem Eisen oder Stahl hinzu; man kann aber auch umgekehrt das Eisen oder den Stahl dem Mangan in dem Ofen, in welchem es reducirt wurde, hinzufügen. Ein werthvolles Eisenmangan lässt sich auch auf die Weise darstellen, dass man den Manganschwamm mit Eisenschwamm, welcher nach einer der bekannten Reduktionsmethoden dargestellt ist, zusammenschmilzt. Während des Zusammenschmelzens müssen die Metalle in jedem Falle durch eine Decke von geschmolzenem Kochsalz vor Oxydation geschützt werden. Das Verfahren lässt sich auch auf die Weise abändern, dass man das Eisen in Form von Glühspan oder Hammerschlag, wie er bei der Stabeisen- und Stahlfabrikation entsteht, verwendet; man setzt dann den Glühspan, welcher, weil er keine

---

1) In einer zweiten ausführlichen Abhandlung giebt F. Kohn weitere Aufschlüsse über die praktische Verwerthbarkeit der Eisen-Mangan-Legirungen. Vergl. Engineering 1871 March p. 236; Dingl. Journ. CC p. 280; Berg- u. hüttenm. Zeit. 1871 p. 231.

2) G. Thomson, Mechan. Magaz. 1871 Febr. p. 78; Dingl. Journ. CXCIX p. 394; Polyt. Centralbl. 1871 p. 531; Chem. Centralbl. 1871 p. 345; Berg- u. hüttenm. Zeit. 1871 p. 232.

Kieselsäure enthält, leicht reducirbar ist, mit einer zu seiner Reduktion hinreichenden Menge von kohligter Substanz dem reducirten Mangan hinzu und schützt die Mischung durch eine Kochsalzdecke gegen Oxydation. —

Nach einem englischen Patente (vom 29. Juli 1870) stellt J. G. Willans <sup>1)</sup> Eisenmangan in nachstehender Weise dar: Gusseisen, besonders solches, welches reich an Kohlenstoff ist, wird in einen fein zertheilten Zustand gebracht und mit Theer oder Oel oder mit sonst irgend einem flüssigen oder schmierigen Kohlenwasserstoff, welcher die Eisentheilchen überzieht, vermengt. Das so präparirte Eisen wird mit pulverförmigem Manganoxyd, dem etwas mehr Kohlenstaub, als für die Reduktion des Oxydes nöthig ist, zugesetzt worden, vermischt, und die wol durcheinander geschüttelte Masse wird dann in Schmelztiegel oder in Flammöfen gebracht. Statt des Manganoxydes können auch andere durch Kohle reducibare Manganverbindungen, wie etwa das kohlen saure Salz, angewendet werden. Für Gusseisen mag auch Schmiedeeisen substituirt werden, nur ist in diesem Falle mehr Kohle zuzusetzen. Der Erfinder erwähnt in der Specification noch einiger Vorrichtungen, um den Luftzutritt zu reguliren, und um die Oefen mit Kohlenstaub (statt mit Kohlenstücken oder Koks) zu heizen. J. Brown <sup>2)</sup> (in Sheffield) will dasselbe Resultat dadurch erreichen, dass er Eisen, Manganoxyd und Kohle zusammenschmilzt „in der Weise, dass das Manganoxyd zu unterst, das Eisen oben, die Kohle zwischen beiden liegt.“

### III. Eisengiesserei, Veredelung von Eisengegenständen.

E. F. Dürre <sup>3)</sup> theilt nach englischen Arbeiten, namentlich nach den Aufsätzen von Robert Mallet, Versuche einer Theorie des Hartgusses mit. Der Hartguss besteht in dem Eingiessen von Roheisen, welches in Lehm- oder Masseformen gegossen, halbirt sein würde, in eiserne Formen, wobei dasselbe die halbirt Struktur nur im Innern zeigt, während äusserlich bis zu einer gewissen Tiefe eine harte Schale von weissem splitttrigen Bruche von der Härte und Dichtigkeit des Stahles entsteht. Der Hauptzweck des Hartgusses ist die Verbindung der dem grauen Eisen eigenthümlichen Zähigkeit und Weichheit mit der Härte des Stahles auf den Arbeitsflächen, z. B. behuf Anwendung von Walzen, Rädern, Herzstücken etc. Was den Grund der Erscheinung betrifft, ob das Gusseisen, welches während der ganzen Schmelzung den gesammten Kohlenstoffgehalt in der ganzen Masse vertheilt enthält, fortfährt, den ganzen Kohlenstoffgehalt auch nach der Abkühlung in Verbindung zu behalten oder einen Theil als Graphit zu entlassen, so hängt dieses lediglich von dem ursprünglichen Kohlenstoffgehalt im flüssigen Zustande ab, weniger direkt von den zufälligen Constituenten des Roheisens

1) J. G. Willans, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1871 p. 287; Dingl. Journ. CC p. 154; Polyt. Centralbl. 1871 p. 531.

2) J. Brown, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1871 p. 287; Dingl. Journ. CC p. 155.

3) E. F. Dürre, Deutsche Industriezeit. 1870 pag. 469; Dingl. Journ. CXCVIII p. 44; Berg- u. hüttenm. Zeit. 1870 p. 452.

(Mangan etc.) und von dem Verhältniss der Abkühlung. Die Form zur Herstellung des Hartgusses muss ein guter Wärmeleiter sein und darf durch die plötzliche Berührung des Roheisens, sowie durch Wärmeaufnahme nicht zerstört werden. Die Hartschalenbildung ist abhängig: 1) von den Eigenschaften des verwendeten Materials, gut abzuschrecken, d. h. von seinem Gehalt an chemisch gebundenem Kohlenstoff und dem Mangel eines Graphitüberschusses. Ein guter Hartguss erfolgt von hellgrauem harten und etwas gefleckten Gusseisen von feinkörnigem Bruche; der beste, wenn es Mangan enthält oder vor dem Guss mit manganhaltigem Spiegeleisen versetzt wird. Dunkelgraues Roheisen lässt sich bei reichlichem Zusatz von weissem Feisen oder weissem härtesten Brucheisen gewöhnlich hinreichend abschrecken. In den meisten Fällen genügt eine harte Schale von  $\frac{1}{2}$ —1 Zoll; bei sich rasch abnutzenden Gegenständen, z. B. Erzquetschwalzen, kann sie dicker sein; aber es muss immer ein hinreichender Kern von weichem Eisen bleiben, welcher den Spannungen widersteht. Das beste Material für Hartguss besitzt Schweden und Deutschland. Gruson in Magdeburg verwendet Harzer Roheisen von Gittelde, welches sich in Eisenbahnherzstücken auf 2 Zoll abschrecken lässt, schwedisches Eisen in Walzen selbst bis  $3\frac{1}{2}$  Zoll tief. Es ist früher <sup>1)</sup> ausgeführt, bis zu welcher Tiefe das Abschrecken getrieben werden kann, und hervorgehoben, dass Güsse aus weissem Eisen keine Hartgüsse sind; 2) von dem Verhältniss der Masse des hartgegossenen Theiles zu dem ganzen Guss; 3) von der absoluten Masse des ganzen Gussstückes, indem bei sehr bedeutenden Massen die entstandene Hartschale von innen heraus wieder getempert (cementirt) werden kann, indem der Kern des Gusses die hierzu nothwendige Hitze hergiebt; 4) von der Masse der Coquille, welche, wenn Form und Gewicht des Gussstückes und daraus die Relation zwischen Masse und Oberfläche desselben gegeben sind, vom wesentlichsten Einflusse ist. Es muss die Temperatur in der Coquille in Summa so gross sein, dass sie genügend ist, nur die äussere Schicht des Gusses nach dem Füllen der Form in wenigen Minuten in festen Zustand überzuführen, und ein Rest von Kälte muss dann noch vorhanden sein, um das Wiederschmelzen der gebildeten Hartschale durch die vom flüssigen Kern des Stückes ausgehende Hitze zu verhüten, bis sämmtliche Theile des Gusses fest geworden sind.

Für diese Verhältnisse wird die Formel

$$T = \frac{mt + m t^2}{m + M}$$

entwickelt, worin bezeichnet:

T gemeinschaftliche Temperatur in dem Moment, wo die Wärmeaufnahme seitens der Schale aufhört und das Gleichgewicht zwischen beiden Wärmemengen vorhanden ist.

M das Gewicht des Gussstückes.

t die Temperatur der Schale beim Eingiessen.

t<sup>2</sup> die Temperatur des Eisens beim Eingiessen.

m das Gewicht der Coquille.

Praktische Erfahrungen haben das Verhältniss  $m = 3 M$  als das geeignetste ergeben. Zu dicke Schalen zerspringen entweder gleich nach dem Gasse oder während des Erkalten.

Einer derjenigen Apparate des Eisengiessers, welchem in neuerer Zeit ganz besondere Aufmerksamkeit und Sorgfalt zugewendet wird, ist der Kupolofen. Früher wurden nur hin und wieder vereinzelte Vorschläge gemacht dem altherkömmlichen Ofen eine andere Construction zu geben, doch bezogen sich diese meist nur auf unwesentliche Dinge; erst in neuerer Zeit ist es gelungen, Kupolöfen zu construiren und zu betreiben, welche den Ansprüchen rationeller Technik in jeder Beziehung Genüge leisten. In ganz besonderm Maass ist dies der Fall bei dem Kupolofen, welchen der Eisengiessereibesitzer H. Krigar in Hannover construirt hat. Krigar hat es bisher nicht über sich vermocht, öffentlich sein Ofensystem anzupreisen und hat nicht einmal den Schutz des Patents benutzt, um dasselbe für sich persönlich pecuniär in ausgedehnter Weise auszubeuten. Durch Privatübereinkunft, nur auf den guten Willen der Interessenten vertrauend, überlässt er die Einführung seines Ofensystems gegen eine geringe Vergütung an solche, welche mit ihm in Verbindung treten. Nachdem sich nun der Krigar'sche Kupolofen seit über 4 Jahren an vielen Orten in jeder Beziehung vorzüglich bewährt hat, ist es wol gerechtfertigt, denselben den Eisengiessereibesitzern einer besondern Beachtung zu empfehlen. Als wesentlichste Vortheile dieses Ofens sind zu bezeichnen: ein Produkt an flüssigem Roheisen, welches selbst den subtilsten Ansprüchen des Eisengiessers entspricht, sehr bedeutende Produktionsfähigkeit des Ofens in gegebener Zeiteinheit, Einfachheit und Bequemlichkeit in der Ofenführung bei geringem Kostenaufwand, um vorhandene Oefen älterer Construction in die Krigar'sche umzuwandeln und dann eine ganz bedeutende Koksparsniss. Namentlich der letztere Umstand dürfte bei den so enorm gestiegenen Kokspreisen der Neuzeit empfehlend für den Ofen sein. Die Construction des Ofens ist in dem „Handbuch des gesammten Eisengiessereibetriebs“ von E. F. Dürre<sup>1)</sup> in trefflicher Weise geschildert und wollen wir in Bezug darauf nur Folgendes erwähnen. Ganz besondere Vorzüge beim Krigar'schen Ofensystem bietet der Umstand, dass hierbei der Schmelzraum von dem Sammelraum für das geschmolzene Roheisen vollständig getrennt ist. Im Schmelzraum wird der Wind in sehr weiten Oeffnungen am Boden des Ofens eingeführt und dadurch hauptsächlich die Brennmaterialersparniss wegen Erwärmung und zweckmässiges Vertheilung des Windes erzielt; dass nach dem Niederschmelzen des aufgegebenen Materials fast gar nichts im eigentlichen Ofen zurückbleibt, da sämmtlicher Koks nutzbar verbrennt, darf als ein nicht gering zu achtender Vorzug angesehen werden. Dadurch, dass das flüssig gewordene

1) E. F. Dürre, Handbuch des gesammten Eisengiessereibetriebs, Leipzig 1870 Bd. I p. 413; II p. 89 (daraus in Deutsche Industriezeit. 1871 p. 158; Dingl. Journ. CXCIX p. 366; Türschmidt's Notizbl. 1871 p. 187.)

Eisen auf kürzestem Weg aus dem Schmelzraum in einen abgesonderten Sammelkasten geleitet wird, wird es dem schädlichen Einfluss der weissglühenden Koksbestandtheile in wirksamster Weise entzogen; eine Abkühlung findet dabei in keiner Weise statt, namentlich wenn man den Sammelkasten vorher angewärmt hatte, es wird vielmehr insofern dadurch noch eine günstige Wirkung auf die Qualität des flüssigen Eisens ausgeübt, als sich während des Ueberfliessens die verschiedenartigen im Ofen niedergeschmolzenen Eisensorten recht innig mischen. Betreffs der neuerdings mit dem Krigar-Ofen erlangten Betriebsergebnisse sei Folgendes erwähnt. Ein Kupolofen von 0,75 Meter lichter Weite braucht zum Anwärmen 700 Pfd. westphälischer Koks; darauf kommen die 2 ersten Schmelzgichten von je 70 Pfd. westphälischen Koks mit 800 Pfd. Eisen, dann die nöthige Anzahl Schmelzgichten von je = 70 Pfd. Koks mit 1000 Pfd. Eisen, und zu den letzten 6 Gichten setzt man auf je 70 Pfd. Koks 1100 Pfd. Eisen. Bei einer Gebläsewindpressung von ca. 0,36 Meter Wassersäule schmilzt man pro Stunde 9000 bis 9500 Pfd. Eisen und erhält stets ein ausgezeichnet hitziges gutes Produkt. Es sind dies Resultate, welche überall, wo der Krigar-Ofen Eingang gefunden hat, ziemlich übereinstimmend erlangt worden sind und rechtfertigen dieselben vollständig eine immer weitere Verbreitung des Systems, zumal wenn berücksichtigt wird, dass der Ofen mit gleichem Vortheil beim grössten wie beim kleinsten Betrieb in Anwendung kommen kann <sup>1)</sup>).

E. F. Dürre <sup>2)</sup> veröffentlichte eine eingehende Abhandlung über Betrieb und calorische Statik der Flammenöfen zum Giessereibetriebe, in welcher er die Betriebsverhältnisse dieser Oefen in interessanter Weise theoretisch zu erörtern versucht. Die Hauptpunkte, welche er dabei behandelt, sind etwa folgende. Unter Annahme einer bestimmten Zusammensetzung der verwendeten Kohle (Durchschnittszusammensetzung der Kohle von Newcastle und der von Mons) berechnet Verf. zunächst die zur Verbrennung von 100 Pfd. derselben nöthige Luftmenge von gewöhnlicher Temperatur zu rund 398 Kubikmet. und daraus unter Annahme kugelförmiger Form der Kohlenstücke die Minimalwerthe der Geschwindigkeit, mit welcher die Verbrennungsluft zutreten muss — die zur Verbrennung von 100 Pfd. Kohle nöthige Zeit als Zeiteinheit angenommen —, für Kohlenstücke von

3"	4"	5"	und 6" Durchmesser
zu 45,3	60,3	75,7	90,3 Meter,

im Mittel also zu 67,9 Meter, unter der Voraussetzung, dass die angewen-

1) Krigar's Ofen — auch beschrieben von J. Mandt (Techn. Blätter 1871 p. 42; Berg- und hüttenm. Zeit. 1871 p. 289) — ist seit 2 Jahren auch in der Giesserei der Königin-Marienhütte bei Zwickau mit vorzüglichem Erfolg in Anwendung; er erspart hier gegen die Oefen älterer Konstruktion ca. 30 Proc. Koks. Der Betriebsvorsteher der genannten Giesserei, Ingenieur A. Cramer, ist gern bereit, jede gewünschte Auskunft über den Ofen zu ertheilen.

2) E. F. Dürre, Dingl. Journ. CC p. 188; Deutsche Industriezeit. 1871 pag. 232. (Weitere Notizen über Giessereibetrieb — fast durchweg Auszüge aus Dürre's Handbuche des Giessereibetriebes — finden sich in Deutsche Industriezeit. 1871 p. 12, 23; Berggeist 1871 7 p. 37; 8 p. 47; 9 p. 49; 10 p. 55; 11 p. 59; 12 p. 63; 13 p. 71; 16 p. 87; 18 p. 101.)

deten Kohlen eine gleichmässige Mischung obiger Stückgrössen enthielten, ein Fall, der, wie auch die kugelige Gestalt der Brennstoffstücke, in der Praxis selten gefunden werden dürfte. Diese Geschwindigkeit gilt ferner nur für den Fall der vollkommensten Zugänglichkeit des Brennstoffes, d. h. für eine Lockerheit der Schüttung, welche in Wirklichkeit nicht existiren kann. Erwägt man, dass die auf einer beliebig grossen Fläche aneinandergereihten Brennstoffkugeln Zwischenräume zwischen sich frei lassen, welche im Ganzen nur etwa  $\frac{1}{3}$  der ganzen bedeckten Fläche ausmachen, so muss man die Geschwindigkeit der Luft fünfmal so gross annehmen als vorhin ermittelt wurde. Dann erst tritt das erforderliche Luftquantum in der gegebenen Zeit und ohne jeden Druck an den Brennstoff heran. Die Zeiteinheit, auf welche diese im Mittel also 5.67,9 Meter oder 339,5 Meter betragende Geschwindigkeit bezogen ist, ist, wie erwähnt, diejenige Zeit, innerhalb welcher die Verbrennung von 100 Pfd. Kohlen erfolgen muss oder kann. Bei dem Flammofenbetriebe, wo der Kohlenverbrauch des Anwärmens sich auf den eigentlichen Schmelzbetrieb schlechter vertheilt als bei dem Schachtofen, wo ausserdem selten oder nie besonders über diesen Theil des Consum Notiz und Buch geführt wird, kann man diese Zeit nur auf Umwegen abschätzen. Dennoch ist es nothwendig, sie zu ermitteln, weil es wichtig erscheint, die auf experimentellem Weg von Schin z für Koksfeuer auf einem Rost gefundene Geschwindigkeit mit der Praxis zu vergleichen. — Die Resultate französischer Oefen, wie sie von Guettier mitgetheilt werden, ergeben als Dauer der Verbrennung von 100 Pfd. Steinkohlen etwa  $8\frac{1}{2}$  Minuten; dabei ist das Anwärmen vernachlässigt, das eigentliche Vollfeuer aber auf 3 Stunden angesetzt und nur dieses in Rechnung gezogen, da die Verbrennung während der ersten Stunden doch nur eine unvollkommene ist. Der Eiseneinsatz war auf ca. 45 Ctr. und der Kohlenverbrauch auf 49 Pfd. pro Ctr. Einsatz fixirt worden, so dass im Ganzen etwa 2205 Pfd. Kohlen verbrannt sein mussten. Diese Verhältnisse treffen aber nicht immer zu und man kann, Anwärmen und Vollfeuer untereinander gerechnet, 15 Minuten Verbrennungszeit für 100 Pfd. Steinkohlen annehmen. Dabei ist eine durchschnittliche Besetzung von 7500 Pfd., wie sie beispielsweise in Gleiwitz, Berlin etc. üblich ist, vorausgesetzt; bei grösseren und bei kleineren Einsatzquantitäten treten sofort andere Verhältnisse ein und verändern das Zeitmaass der Verbrennung. Schin z hat als für die Kohlensäurebildung günstigste Zutrittsgeschwindigkeit in der Secunde in einer Rostfeuerung den Werth 0,39 Meter pro Quadratmeter Brennstoffoberfläche gefunden; berechnet man daraus die Verbrennungszeit pro 100 Pfd. Steinkohlen, indem man den für dasselbe Quantum Kohle gefundenen Weg von 339,5 Meter pro Quadratmeter Oberfläche zu Grunde legt, so erhält man  $\frac{339,5}{0,39}$  oder

896 Secunden, d. h. rund 15 Minuten.

Ein Vergleich dieses Resultates mit dem oben aus dem Ofenbetrieb abgeleiteten ergibt sogleich die Unvollkommenheit des letztern. Bei scharfem Betrieb und geringerem Einsatz verbrannten 100 Pfd. Kohlen in 8 Minuten; im grossen Durchschnitt bei grösseren Oefen, das Anwärmen mit einge-



schlossen, ergab sich derselbe Werth wie aus der Schinz'schen Zahl. Dabei ist klar, dass, während die Zeitdauer der Verbrennung im ersten Stadium des Feuerns eine weit grössere als der Mittelwerth von 15 Minuten ist, im Stadium des Vollfeuers jene Dauer wiederum eine weit geringere sein muss. Dieser Unterschied und diese Wandlung im Gang des Schmelzens ist schwer festzustellen und für die hier erstrebten Aufklärungen genügen die Durchschnittsresultate vollkommen. Es wird demnach darauf zu halten sein, dass ein Flammenofen so viel Luft mindestens aufsaugt, als zur Verbrennung von 100 Pfd. Kohlen in 15 Minuten erforderlich ist. Darüber hinaus ist jede Ofenconstruction zu brauchen; erreicht sie das genannte Resultat dagegen nicht, so erscheint sie unbedingt als ungenügend. Die obere Grenze der Leistung eines Flammofens in der vollkommenen Verbrennung, wie sie in dem folgenden praktischen Beispiel gegeben ist, muss aber benutzt werden, um den Rost zu berechnen; unter Zugrundelegung einer grössern Verbrennungszeit würde man leicht einen Apparat von schwacher Wirkungsfähigkeit construiren. — Es ist in der Praxis möglich, sobald ein Ofen günstig liegt, 75 Ctr. Eisen in 5 Stunden niederschmelzen und dieses mit 49 Pfd. Kohlen pro 100 Pfd. Einsatz zu bewirken. Es werden mithin 3675 Pfd. in 5 Stunden verbrannt (also 100 Pfd. in etwas über 8 Min.); das Luftquantum, welches von dem Ofen aufgesaugt werden muss, beträgt hiernach ungefähr 37834 Pfd. oder 12626 Kubikmet. oder 0,70147 Kubikmet. pro Secunde. Da 100 Pfd. genau gerechnet, 488 Secunden zur Verbrennung in diesem Ofen gebrauchen und der theoretische Weg der für 100 Pfd. erforderlichen Verbrennungsluft 339,5 laufende Meter beträgt, so berechnet sich für letztere eine Geschwindigkeit pro Stunde von  $\frac{339,5}{488}$  oder 0,694562 laufenden

Metern. Bezieht man diesen Werth auf den vorhin berechneten Luftconsum pro Secunde, so erhält man  $\frac{0,701470}{0,694562}$  oder 1,00995 Quadratmeter als die

Summe der nothwendigen Luftzulüsse für einen Flammofen, welcher 75 Centner Roheisen mit einem Kohlenverbrauch von 49 Pfd. pro Centner Einsatz in 5 Stunden niederschmelzen soll. — Die 1,00995 Quadratmeter bezeichnen speciell die Summe aller Rostöffnungen d. h. die sogenannte freie Rostfläche. Die Grösse der totalen Rostfläche, also auch das Verhältniss der bedeckten zur freien, hängt von der Construction des Apparats, speciell des Rostes selbst ab. Bei gewöhnlichen Planrosten nimmt man  $\frac{1}{2}$  bis  $\frac{3}{5}$  der totalen Fläche als freien Theil an, und würde in dem Verhältniss entschieden noch weiter gehen, wenn nicht die Solidität der Rostconstruction darunter litte. Absolut gedacht kann umgekehrt das Verhältniss der freien zur totalen Rostfläche bis zu 1 : 4, d. h. dem Verhältniss der Intervalle des aufgeschütteten Brennstoffes zur ganzen von demselben bedeckten Fläche gehen, ohne den Zug zu beschränken. Für den bezeichneten Fall schwankt hiernach die Rostfläche im Ganzen zwischen 1,68325 und 2,0199 Quadratmeter. Das Volumen der Verbrennungsprodukte, berechnet aus dem Gewicht derselben und der Ofentemperatur innerhalb der einzelnen Zonen des Apparats, ist von dem grössten

Interesse für die Kenntniss der Function eines Flammofens, weil man daraus die durchschnittliche und partielle Zuggrösse, mithin die verschiedenen Querschnitte des Ofens ableiten kann. Man macht sich in der Praxis gewöhnlich nicht die geringste Vorstellung von den Gas- und Dampfmassen, welche in einem Flammofen pro Zeiteinheit hervorgebracht und weggeschafft werden müssen. Dieselben variiren natürlich, sowohl in der Qualität als in der Quantität, ausserordentlich, je nach dem Verlaufe des Verbrennungsprocesses. Hier muss der Fall vollkommenster Verbrennung vorausgesetzt werden, d. h. der ausschliesslichen Produktion von Kohlensäure und Wasser, obwohl dieser Modus auch bei den besten Apparaten erst im Stadium des Vollfeuers sicher eintreten dürfte. Dürre berechnet, dass innerhalb 5 Stunden verbrennen

3675 Pfd. Kohlen mit Hülfe von  
 37834 „ atmosphärischer Luft oder  
 12626 Kubikmet. zu Kohlensäure und Wasserdampf.

Die Kohlen enthalten in 100 Pfd.

78 Pfd. reinen Kohlenstoff, welche 285,89 Pfd. Kohlensäure  
 4 „ Wasserstoff, welche 36,00 Pfd. Wasserdampf

bilden; daraus berechnen sich für die gesammte Kohlenmenge:

10267,3 Pfd. Kohlensäure  
 1323,0 „ Wasserdampf  
 29018,17 „ Stickstoff.

Es werden in 5 Stunden producirt:

3133,650 Kil. Kohlensäure, welche (der Liter à 1,97 Grm.) 2606,513 Kbkmet.  
 661,500 „ Wasserdampf, welche (der Liter à 0,59 Grm.) 1121,186 Kbkmet.  
 14509,085 „ Stickstoff, welche (der Liter à 1,25 Grm.) 11607,268 Kbkmet.

ausmachen. Die vorstehende Volumina beziehen sich auf gewöhnliche Temperaturen und können erst nach Berechnung der Temperatur im Ofen in die Raumverhältnisse umgerechnet werden, welche wirklich für die Ofenconstruction maassgebend werden.

Zur Berechnung dieser Wärmemenge schlägt nun der Verf. folgenden Weg ein. Für die angenommene Zusammensetzung der Kohlen berechnet sich für den vollkommensten Zustand der Verbrennung die theoretische Anfangstemperatur zu  $2813^{\circ}$  C.; in Folge des Wärmeverlustes durch Erwärmung des Brennstoffes bis zu  $2813^{\circ}$  und der Latenz des Wasserdampfes vermindert sich dagegen die Temperatur der Gase beim Eintritt in den Schmelzraum bis auf  $2220^{\circ}$  C., es würden sich daher hier, wenn die obigen Gas mengen und deren spezifische Wärme, für Kohlensäure 0,2164, für Wasserdampf 0,4750, für Stickstoff 0,2440, in Rechnung gezogen werden, 22,050,000 Wärmeinheiten als disponibel ergeben. Zur Schmelzung würden hiervon bei 75 Centner Eiseneinsatz nur 2,771,700 Einheiten verbraucht werden, wenn angenommen wird, dass das Roheisen bedeutend über seinen Schmelzpunkt, nämlich bis zu  $2220^{\circ}$  C. (gleich der Gastemperatur) erhitzt wird und seine spezifische Wärme bei dieser Temperatur 0,166469 beträgt. Eine sehr bedeutende Wärmemenge wird dagegen absorbirt durch die Erhitzung des Ofens bis zur vollständigen Glühhitze und durch die Ausstrahlung der Ofen-

wände nach der Luft hin. Den ersteren Wärmeverlust findet Verf., indem er im Minimum 178 Kubikfuss Mauerwerk von 125 Pfd. Gewicht pro Kubikfuss und 0,215 spec. Wärmeeffect voraussetzt, und die mittlere Temperatur der Wände und Gewölbe des Ofens zu ca.  $1028^{\circ}$  berechnet, zu mindestens 6,438,460 Wärmeeinheiten. Den Wärmeverlust durch die Ausstrahlung der Ofenwände findet er pro Quadratfuss Oberfläche zu etwa 1210 Wärmeeinheiten pro Stunde; die Oberfläche des Flammofens zu ca. 220 Quadratfuss angenommen, ergeben sich somit pro Stunde ca. 266,200 Wärmeeinheiten, für die 5stündige Dauer der Charge also über 1,300,000 Einheiten als Betrag der freien Strahlung. Dieser Werth bedarf aber noch der von Schinz angedeuteten Correction, d. h. der Multiplikation mit einem beliebigen zwischen 4,3 und 22,5 liegenden Coëfficienten, welcher durch Erfahrung bestimmt werden muss und nach Lage, Grösse und Construction des Ofens sich verändert.

Zur Berechnung der Wärmeverluste durch die Esse ist davon auszugehen, dass für Giessereiflammöfen die durchschnittliche Essentemperatur zu 200 bis  $300^{\circ}$  C. anzunehmen ist. Das Minimum derselben ergibt sich als eine solche, die nach Abgabe der zum Erwärmen einer 15 Meter hohen und entsprechend weiten Esse nöthigen Wärme, noch ausreichend ist, den Gasstrom so rasch zu entfernen, als Luft unter den Rost tritt. Es setzt sich mithin die Eintrittstemperatur der Gase für die Esse zusammen aus der Temperatur, welche der von der Esse aufgesaugten Wärme entspricht, und der Temperatur, welche die Gase besitzen müssen, um mit einer näher zu präcisirenden Geschwindigkeit aus der Esse in die Atmosphäre treten und dort diffundiren zu können. Man baut die Esse für einen einzelnen Flammofen nicht gern weiter als 2' im Lichten, geht aber mit der Weite ebenso wenig unter 15" herunter. Da sich der Fuchs, besser noch ein im Essenfuss angebrachter Schieber, der zu raschen Ausgleichung der Temperaturen am Ofenende widersetzt, so kann man in jedem Fall mit der Essenweite bis zu dem Maximum von 24" im Quadrat gehen. Rechnet man hiernach den Querschnitt der Esse = 0,8969 Quadratmeter, so müssen, da der hier betrachtete Ofen in der Zeit von 5 Stunden 15334,967 Kubikmet. Gas producirt, pro Secunde etwa 0,852 Kubikmet. die Esse passiren; daraus ergibt sich, auf gewöhnliche Temperatur bezogen, eine Geschwindigkeit von 2,147 M., welche den Gasen durch Erwärmung gegeben werden muss. Nach der von Scheerer<sup>1)</sup> aufgestellten Formel entspricht dieser Geschwindigkeit, nach Einführung der durch das spec. Gewicht der Gase bedingten Correctur, eine Austrittsgeschwindigkeit von ca.  $240^{\circ}$  C. Als mittlere Eintrittstemperatur berechnet nun Verf.  $750^{\circ}$  C. Sieht man von der bei gemauerten Essen sehr geringen Wärmeausstrahlung ganz ab, so berechnet sich somit für den Durchgang der Gase durch die Esse ein summarischer Wärmeaufwand von  $(750 - 240) \cdot 9930,6$  oder 5,064,605,8 Einheiten. Die Wärme-

---

<sup>1)</sup> Th. Scheerer, Lehrbuch der Metallurgie, Braunschweig 1848 Bd. I pag. 399.

menge, welche die Gase nach Passiren des Fuchses in die Esse bringen, beträgt mithin

750.9930,6 oder rund 7,447,950 Einheiten,

also über 25 Proc. der überhaupt entwickelten Menge, wovon 5,064,606 zur Erhitzung der Esse verbraucht werden, und 2,383,344 in den abziehenden Gasen verloren gehen. In der Praxis stellt sich häufig die zuletzt berechnete Menge bedeutend grösser und ist dann der grössere Kohlenverbrauch unvermeidlich. Recapitulirt man die Resultate der vorhergehenden Berechnungen, so stellen sich Wärmemengen, Temperaturen und Volumina in den verschiedenen Stadien des Ofenbetriebes, wie folgt:

3866,5 Pfd. Kohlenstoff } entwickeln in 5 Stunden . . . 27,930,000 W.-E.  
147,0 Pfd. Wasserstoff }

davon absorbirten:

a) der Brennstoff . . .	5,168,000	
b) der Wasserdampf . . .	712,000	
c) das Roheisen . . .	2,771,000	
d) die Ofenwände . . .	6,438,460	
e) die Esse . . .	5,064,606	
f) die abziehenden Gase . .	2,383,344	22,537,410 W.-E.
es bleiben mithin für Strahlung des Ofenkörpers etc.		5,392,590 W.-E.

Theilt man diese Wärmevertheilung in grössere Gruppen nach den hauptsächlichsten Ofenzonen, so erhält man folgende Zahlen:

1) im Feuerraum . . .	5,880,000 Wärme-Einheiten
2) im Ofen . . .	14,602,050 "
3) in der Esse . . .	5,064,606 "
4) in der freien Luft . .	2,383,344 "
Zusammen wie oben	27,930,000 Wärme-Einheiten

Die Wärmemengen und daraus resultirenden Temperaturen der Gase sind in abnehmender Reihe:

1) theoretische Wärme etc.	27,930,000 Einheiten und 2813° C.
2) über der Feuerbrücke .	22,050,000 " " 2220,90° C.
3) hinter dem Fuchse . .	7,447,950 " " 750° C.
4) über der Esse . . .	2,383,344 " " 240° C.

Berechnet man aus den Temperaturen und dem anfänglichen Volumen der Verbrennungsprodukte die Volumina derselben in den verschiedenen Zonen mit Hilfe der bekannten Formel

$$V_2 = \frac{V_1 (1 + 3 \delta t_2)}{1 + 3 \delta t_1},$$

wo  $t_1 = 20^\circ$  und  $t_2$  nach einander  $= 2813^\circ$ ,  $2220,90^\circ$ ,  $750^\circ$  und  $240^\circ$  bedeutet,  $\delta$  dagegen den durchschnittlichen Ausdehnungscoefficienten des Gasgemenges vorstellt, so lässt sich unter der Annahme gleicher Geschwindigkeit ein Schluss ziehen auf die Profilgrössen der einzelnen Ofentheile.

E. F. Dürre<sup>1)</sup> veröffentlicht einen längeren Aufsatz über die Dar-

1) E. F. Dürre, Deutsche Industriezeit. 1871 p. 353; Chem. Centralbl. 1871 p. 615.

stellung des schmiedbaren Gusses, die gegenwärtig einen namhaften Industriezweig ausmacht und hauptsächlich in England und Belgien neuerdings auch in Deutschland, Frankreich und Amerika cultivirt wird. In gewisser Beziehung bietet diese Fabrikation das grösste Interesse, nämlich ihren chemisch-technischen Grundzügen nach, und doch existirt darüber in der technischen Literatur so ausserordentlich wenig Erschöpfendes. Erst Brüll<sup>1)</sup> veröffentlichte 1862 bis 1863 eine Abhandlung, die mehr gab als das schliesslich gäng und gebe Gewordene, und man kann diese Abhandlung vielleicht als die beste ansehen, welche jemals über diesen Gegenstand geschrieben wurde. Brüll hatte ausserdem im Verein mit Tresca und Morin eine Reihe Versuche gemacht, welche sich allerdings nur auf Messungen der Festigkeit verschiedener Muster von schmiedbarem Guss bezogen und keine weiteren Aufklärungen gaben. Die wirkliche Natur des Darstellungsprocesses macht eine ausgedehntere Versuchsreihe nothwendig, die von verschiedenen Punkten ausgehen muss und sich auf Muster verschiedenster Herkunft erstreckt, ehe die physikalischen Eigenschaften des schmiedbaren Gusses nach allen Richtungen hin vollständig bekannt sind. Einen wesentlichen Beitrag zur Kenntniss des schmiedbaren Gusses gab ferner R. Mallet<sup>2)</sup> in einer Reihe von Aufsätzen über verschiedene Punkte des Eisengiessereibetriebes und ein grosser Theil des Folgenden ist diesen detaillirten und genauen Aufzeichnungen eines gewiegten Praktikers entnommen, vervollständigt durch eigene Erfahrungen und Beobachtungen. Für die Gliederung des Stoffes ist auch die Mallet'sche Eintheilung die geeignetste und soll derselben hier gefolgt werden.

In grossem Umriss gegeben, zeigt die Fabrikation des schmiedbaren Gusses fast überall denselben Charakter; es handelt sich stets darum, das passende Roheisen in Tiegeln umzuschmelzen, in genaue Formen, sowol aus grünem als aus getrocknetem Sand, zu giessen, die Güsse in praktischer Weise von dem anhängenden Formmaterial zu befreien und sie mit oxydhaltigem Pulver in Töpfe oder Kästen zu schichten, die in einem passenden Ofen durchglüht werden. Die Gussstücke werden dann abermals gereinigt und mit einem passenden Ueberzug versehen oder, wenn dies erforderlich erscheint, vorher mehr oder weniger bearbeitet. Im Grossen trennt sich die Fabrikation gewöhnlich in der Art, dass einige Anstalten vorzugsweise grössere, andere dagegen kleinere Gegenstände massenhaft fabriciren.

Das Material des schmiedbaren Gusses, das Roheisen, wurde von Réaumur bereits aus Cumberland bezogen und selbst jetzt behauptet A. Brüll, dass für den schmiedbaren Guss nur Roheisen aus Ulverstone angewendet werden könne. Dieser Vorzug hatte zu Réaumur's Zeiten eine gewisse und um so grössere Berechtigung, als sowol das rein gehaltene Erz wie die ausschliessliche Anwendung der Holzkohlen zur Reinheit des Hochofenprodukts wesentlich beitrugen. Wenn englische Autoritäten in dieser Specialität, z. B. Lucas zu Dronfield nach der Mittheilung seiner Nach-

1) Jahresbericht 1864 p. 61.

2) Jahresbericht 1869 p. 19.

kommen (an Mallet gerichtet), das Roheisen von Cumberland und Westmoreland ausschliesslich verbrauchten, so geschah es, weil es immer noch die reinste der damals auf den Markt kommenden Roheisensorten war. Jetzt lediglich aus Tradition daran festzuhalten, ist ein Mangel an Kenntniss der überall zerstreuten brauchbaren Materialien, die namentlich Deutschland in grösserer Menge liefern kann. Es können, abgesehen von den aus ähnlichen Erzen, wie es die Cumberlander Rotheisensteine sind, erblasenen Eisensorten, auch aus Roheisen anderer Herkunft, sofern es nur rein ist und eine hinreichende Festigkeit besitzt, schmiedbare Güsse vorwurfsfrei hergestellt werden. Versuche sind stets nothwendig, doch vermag ein geübtes Auge und eine ausreichende Kenntniss der Eigenthümlichkeiten des Roheisens verschiedener Gaus die Versuchsdauer wesentlich zu kürzen. Mallet giebt an, dass jedes weisse Eisen dazu verwendet werden könne und stellt dadurch die Sache als ausserordentlich leicht hin; dem ist aber nicht so und es bedarf ausser der durchweg weissen Farbe noch eines bestimmten Grades von Reinheit, um guten schmiedbaren Guss zu liefern. Ganz irrig ist namentlich die Aeusserung desselben Autors, dass „gefeintes“ Eisen oder in sonstiger Weise seines Graphits beraubtes Eisen ohne Weiteres sich zur Fabrikation des schmiedbaren Gusses qualificire. Brüll reclamirt als nothwendige Eigenschaft des Materials die Hinneigung zur stahlartigen Beschaffenheit — und insofern der schmiedbare Guss eigentlich, was Mallet aber nicht zu wissen scheint, Glühstahl ist, mag die Anforderung des französischen Autors, so wenig sie Anhalt bietet, gelten. Was ist heute noch Rohstahleisen und was nicht? Viel weiter auseinander liegen die Grenzen des Begriffs als früher und umfassen eine Menge von Roheisensorten, die man ehemals nur zur Stabeisendarstellung verwerten zu können glaubte. Neben dem frischen Rohmaterial verarbeitet man in einem gewissen Verhältniss auch die Abfälle des Betriebes, Eingüsse und Bruch, deren Beschaffenheit sehr veränderlich sein kann.

Das *Schmelzen des Materials* wird gewöhnlich in Tiegeln vorgenommen und bedient man sich zu diesem Behuf der verschiedensten Grössen in Gefässen und Oefen. Während der Inhalt der Gefässe zwischen 50 bis 100 Pfd. schwanken kann, stellt man in einem Ofen 1, 2, 3 oder auch 4 Tiegel auf, welche nach einander ausgegossen werden in dem Maasse, als sie gussbereit sind. Ein solcher Tiegelofen der älteren Façon ist bekanntlich ein viereckiger Raum, dessen Höhe sich zur Seite wie  $1\frac{1}{2}$  oder 2 zu 1 verhält und der unten mit einem Rost, oben mit einem beweglichen Deckel abschliesst. Unter diesem Deckel führt seitlich ein Fuchs nach einer scharf ziehenden Esse und unter dem Rost befindet sich ein tiefer Aschenfall, zu dem von der Seite her die frische Verbrennungsluft strömt. Sehr zweckmässig ist die Lage der Oefen so zu wählen, dass der Rand der obern Mündung in der Ebene der Hüttensohle liegt und dass der Aschenfall sich nach einer Wölbung unter derselben öffnet. Dann empfindet man im Arbeitsraum nichts von der strahlenden Wärme des Ofens und das Schüren des Feuers sowie das Herausnehmen der Tiegel findet in der angemessensten und bequemsten Weise statt. Diese Anordnung ist auf den Stahlgiessereien längst eingeführt, auf den Giessereien für schmiedbaren Guss ist man dagegen noch häufig im Besitz

der in unbequemer Höhe über der Hüttensohle sich erhebenden Windöfen, namentlich in gemietheten Localitäten. Bei grösseren Etablissements ist es sogar geboten, noch etwas weiter zu gehen und die Tiegel in Siemens'sche Regenerativgasöfen einzusetzen, wie das ja für Gussstahl bereits geschieht. Sie nehmen bis 18 Tiegel auf und verbrauchen weit weniger Brennstoff als die gewöhnlichen Tiegelöfen. Während die letzteren nach Mallet etwa das Doppelte des Eisengusses an Koks zu 20 bis 25 sh. pro Tons erfordern, ist zu dem Betriebe eines Gastiegelofens auf Stahl nur etwa das gleiche Gewicht Brennstoff von schlechter Qualität, den man für 7 bis 9 sh. pro Tons bekommt, nothwendig. Setzt man anstatt des Stahles weisses Roheisen ein, so stellt sich das Verhältniss selbstverständlich noch günstiger. Ein sehr bedeutender Vorthail der Siemens'schen Oefen ist noch die grössere Schonung der Tiegel, welche im directen Contact mit den Brennstoffen sehr leicht verschlechtert werden; im Siemens'schen Ofen umspülen sie die Gase und jeder erkältende Einfluss, der bei einem Windofen immer vorkommen kann, fällt auch noch fort. — Ausser in Tiegeln hat man namentlich bei grösseren Stücken den Versuch gemacht, das Rohmaterial des schmiedbaren Gusses in Schachtöfen oder Cupolöfen niederzuschmelzen, wie sie sich im Giessereibetrieb allenthalben in Gebrauch finden. Weil nun in solchen Oefen das Roheisen im Contact des Brennstoffes sich befindet und ein solcher Contact immer einen Einfluss auf die Reinheit des Materials ausübt, so ist es geboten, nur die besten Brennstoffe zu gebrauchen. Das sind Holzkohlen oder möglichst aschenfreie Koks; erstere sind in jedem Fall zu theuer, um die Concurrenz mit den letzteren aushalten zu können, und die eben ausgesprochene Bedingung der Verwendbarkeit für die Koks ist sehr schwer zu erreichen. Man entschliesst sich desshalb nur ungern zum Schachtofenbetrieb oder nimmt für diesen Fall ein recht leicht schmelzendes gutartiges Eisen, um nicht die Temperatur des Ofens im Interesse der Giessbarkeit so hoch steigern zu müssen, dass die schädlichen Einflüsse des Brennstoffes sich bemerkbar machen können. Besondere Windführung und besondere Ofenconstruction sind hierbei nicht unwichtig, nur fehlen darüber alle Erfahrungen gerade in Bezug auf den Punkt des schmiedbaren Gusses.

Das Formen geschieht sowol in gewöhnlichem wie in getrocknetem Sand, wobei man sich gusseiserner Formkasten wie bei dem Feingusse bedient. Wenn Mallet u. A. erwähnen, dass auch hölzerne Formkasten vorkämen, so ist dies eine Ausnahme und nur für den grünen Guss denkbar. Wichtig ist es, die Formkasten in Form und Grösse so zu wählen, dass sie dem betreffenden Gussartikel gegenüber das leichteste und handlichste Betriebsgeräthe abgeben. Man wird demgemäss bei der Schuhnägelfabrikation andere Kästen brauchen müssen als bei der Darstellung von Schraubschlüsseln oder noch grösseren Stücken. Die Formerei wird auf der Bank oder dem Formtische ausgeführt, da selbst die grössten Schmiedgussstücke nicht gross genug sind, um das Formen auf der Hüttensohle oder gar im Heerd anwendbar erscheinen zu lassen. Das Formmaterial muss sehr gut zubereiteter oder schon natürlich qualificirter Sand sein und darf sowol dem Modell als auch dem Gusse selbst nicht anhängen. In England wendet man den aus der Ver-

witterung des thonigen Buntsandsteines hervorgegangenen feinen, gleichkörnigen rothen Sand an, der sich besonders in den Thälern jenes Gebiets ansammelt und durch eingeschlammten feinen Thongehalt bindig wird; er verarbeitet sich fast ohne jede weitere Vorbereitung und wird seiner ausgezeichneten Eigenschaften wegen als Modellsand bis nach Deutschland verfahren. Bei Birmingham bedient man sich des natürlichen Formsandes aus den ein paar Meilen weit entfernten Kohlenschächten bei Moxeley, während zu Sheffield ein milder, halbverwitterter Buntsandstein von Rowsley gebraucht wird, der aber gemahlen und geschlämmt werden muss. Der Sand von Birmingham wird zu sehr feinem, schwachen Guss ohne jeden absichtlichen Zusatz von Kohle verwendet; nach und nach erhält er allerdings mehr oder minder deutlich auftretende Kohlenbestandtheile, welche von dem Schwärzen der Formen herrühren. Für gröberen Guss muss er, wie auch der Sand von Rowsley, mit Holzkohle gemischt werden. Diesen Anführungen Mallet's über englische Materialien kann Verf. nichts weiter zufügen, als dass die Feinheit und gleichzeitig die Lockerheit des Formmaterials hier wie bei jeder sauberen Formarbeit Grundbedingungen für das Gelingen sind. In welcher Weise beides erreicht werden kann, richtet sich nach den Eigenschaften des an jeder Stelle vorzufindenden Rohmaterials und kommt es wesentlich darauf an, aus rohem fetten Sand durch Mahlen und Brennen ein feinertheiltes Material herzustellen oder durch Mischen von Flusssand und lehmigem Boden erst einen fetten Sand künstlich herzustellen, der dann gemahlen und gebrannt wird.

Die Modelle zu dem schmiedbaren Gusse unterscheiden sich in nichts von denen anderer Formereiprocesses und ist zu bemerken, dass bei kleinen Sachen der Einguss mit am Modell angebracht sein muss und die Vereinigung der sämtlichen einzelnen Modelle bildet, wenn mehr als ein Stück gleichzeitig gegossen werden soll. Die Modelle selbst müssen der häufigen Wiederholung des Formens wegen von dauerhaftem Material sein und vorwiegend aus Metall bestehen; zweckmässig ist vor Allem die Anwendung einer leicht bereithabenden, aber harten Legirung, an der sich die feineren Züge nicht so schnell abnutzen. Der Schnelligkeit wegen, mit der gearbeitet werden muss, erscheint es passend, vorwiegend ungetheilte Modelle und genaue Formunterlagen zu benutzen. Für einzelne Dinge, die in tausendfacher Wiederholung geliefert werden müssen, ist es gut, mechanische Hilfsmittel in der Art der Formmaschinen anzuwenden. Dadurch vergrössert man sowol Leistung als auch Sicherheit der Arbeit; nur bedarf man alsdann naturgemäss einer möglichst vollständigen Garnitur gut und genau bearbeiteter und aufeinander passender Formkasten, die untereinander und zu den Modellplatten der Formmaschinen in richtiger Beziehung stehen. Eine Hauptsache bei aller kleineren Waare ist der richtige Querschnitt der Eingüsse; es müssen dieselben gross genug sein, um einen lebhaften Guss möglich zu machen, und müssen wiederum schlank genug ausfallen, um leicht von den einzelnen Gusstücken abzugeben, ohne deren Ganzheit zu bedrohen. Giesst man die Gegenstände aus sehr grellem Eisen, so ist die Sprödigkeit desselben so gross, dass beim Öffnen der Formkasten alles in Scherben sich befindet, von welchen einige



die Gussstücke, andere die Eingüsse enthalten; oft genug bricht die Gussware mitten durch und der Einguss bleibt haften. Diese grosse Sprödigkeit ist nicht zu vermeiden, weil man mit sehr heissem Material giesst und weil die Formen selbst mit einer die Hitze gut vertragenden Schwärze versehen werden müssen, deren Wirkung das Abschrecken noch um Geringes steigert. Bei massiveren Stücken kann man das Schwärzen entbehren, aber nicht bei den leichteren, schlankeren, so dass gerade die ihrer Form nach zerbrechlichsten Gegenstände diese eine nicht angenehme Qualität durch die Darstellungsmethode verstärkt erhalten. Es muss beim Tempern darauf Acht gegeben werden, und auch beim Guss selbst kann man durch Anwendung des festesten Materials viel thun, um die zu bedeutende Sprödigkeit zu vermeiden. Es ist vielleicht sogar gut, zu diesen Stücken graphitreiches Eisen zu nehmen, weil es in solchen winzigen Stücken doch weiss wird, aber besser hält als frisch vergossenes weisses Eisen. Nach dem Abgüsse wirft man den Inhalt der Kasten durch einen Drahtträtter, um in wenig zeitraubender Weise die Gussstücke vom Sand zu trennen. Dies geschieht vorzugsweise bei kleineren Stücken, während man grössere Gussstücke einzeln aus dem Sande liest oder mit einem Rechen ausharkt. Die Eingüsse werden auf der Stahlschneide mittelst eines Meisels oder eines Hammers abgebrochen. Die völlige Reinigung der ausgelesenen Artikel vom anhängenden Sand geschieht in verschiedener Weise. Gegenstände von gleicher Ausdehnung nach allen Seiten, also weder flache noch lange Stücke, kommen in grosse, rasch gedrehte Trommeln und reiben sich gegenseitig den Sand ab. Alle Dinge, auf die sich eine solche Procedur nicht anwenden lässt, weil sie vorzugsweise Scherben liefern würden, werden entweder von Arbeitern, gewöhnlich Knaben, abgerieben oder nach vorgängigem Abwaschen mit Wasser in verdünnter Schwefelsäure gebeizt, wieder abgewaschen und auf heissen Platten in Sägespänen getrocknet. Die so zum Tempern vorbereiteten Gegenstände kommen nun in die Tempergefässe, Cylinder von ca. 12" Durchmesser und 15" Höhe, deren Wände und Böden etwa  $\frac{1}{2}$  bis  $\frac{3}{8}$ " stark sein müssen; obwol nach jeder Campagne ein gut Theil des Materials in Form von Glühspan abblättert, so halten die Gefässe doch 15 bis 20 Operationen aus. Für ungewöhnlich gestaltete Dinge und ordinäre Arbeit bedient man sich auch temporärer Tempergefässe, die man in solchem Fall aus dünnem Blech zusammenbiegt und verbindet. Im Allgemeinen verbrennt Schmiedeeisen sehr rasch und ist deshalb nur zu 2 bis 3 Hitzen zu gebrauchen; man bedient sich aus diesem Grunde hauptsächlich des Gusseisens, das man selbst in die geeignete Form bringt. Die zwischen die einzelnen Stücke gebrachte Substanz besteht aus einer Mischung von gepulvertem frischen Hämatit oder Rotheisenstein mit bereits gebrauchtem, der dann in den Zustand des Hammerschlages übergegangen und mehr oder weniger cohärent geworden ist. Bei starken Stücken, die ein nachhaltigeres Tempern erfordern, ist die Beimischung frischen Hämatits eine stärkere und eine Sache der technischen Erfahrung. Ohne jede Erneuerung kommt man nicht aus, da ein mehrfach gebrauchtes Hämatitpulver keine Wirkung mehr äussert, obwol man es fein mahlt. Die krystallinische Textur, welche das Oxydationsmaterial annimmt, mag noch

mehr als die chemische Veränderung, d. h. die Verwandlung in Eisenoxyd-oxdul, dazu beitragen, die Constanz des Reduktionsprodukts zu erhöhen. Was die Einbettung selbst anbetrifft, so giebt man auf den Boden der Gefässe zunächst eine  $1\frac{1}{2}$ " dicke Lage von Eisenerz und legt darauf die erste Schicht Gegenstände, deren Zwischenräume möglichst auf  $\frac{1}{2}$ " zu reduciren sind. Auch die Hämatitschichten zwischen den Lagen von Gussstücken brauchen nur etwa  $\frac{1}{2}$ " stark zu sein und den Abschluss macht eine etwa  $1\frac{1}{2}$ " dicke Lage, die noch mit Sand bedeckt sein kann. Der Deckel wird dann lose aufgesetzt und das Gefäss mit Kalk signirt, so dass man den Inhalt weiss und danach beim Einsetzen verfahren kann. Grössere Stücke setzt man gern in die heisseren Zonen des Ofens, kleinere in die übrigen Räume, wobei wiederum die Kenntniss der Temperöfen und die Erfahrung das Meiste thut.

Das Feuern geschieht in der Art, dass man 18 bis 24 Stunden einfeuert, dann 60 bis 80 Stunden Vollfeuer giebt und danach bei partiell geöffnetem Ofen 24 bis 36 Stunden lang abkühlen lässt. Selbst dann nimmt man die Töpfe mit Zangen heraus und stellt sie auf eiserne Platten, um sie ganz kalt werden zu lassen. Nimmt man die Gegenstände zu heiss heraus, so erhalten sie nicht die tiefe und angenehm blauröthlich schimmernde schwarze Farbe, die so sehr beliebt ist. Die stärkeren Stücke, die über  $\frac{3}{4}$  bis 1" stark sind, werden häufig nochmals getempert, obwohl es vortheilhafter ist, diese etwas länger abkühlen zu lassen und deshalb besondere Oefen damit zu besetzen. Das zweimalige Tempern verursacht zu leicht eine Veranschönung des Aeussern, weil die Auflockerung der Textur und die darauf folgende Abkühlung stets eine bleibende Veränderung der Oberfläche nach sich zieht. Die Oefen zum Tempern sind gewöhnlich hohe, schrankartige, vorn offene, oben mit einem Gewölbe geschlossene Oefen, die an der Sohle von zwei Feuerungen geheizt werden, deren Gase dann den ganzen Ofenraum durchstreichen und durch einen Fuchs nach der Esse zu ziehen. Oft setzt man in dem Hohlraume des Ofens ein zweites Mauerfutter ein, innerhalb dessen die Töpfe aufgebaut werden, während zwischen demselben und der äusseren Ofenwand die Feuergase aufsteigen. Ein solches Vorgehen rechtfertigt sich besonders bei feinen Arbeiten, während man gewöhnlich das Feuer direct zwischen die Tempergefässe leitet. Die Brust der Oefen ist entweder mit eisernen Platten verschlossen oder mit Steinen leicht vermauert; in jedem Fall ist es gut, in dem Verschlusse Visiröffnungen zum Beobachten der Temperatur auszusparen.

Der Betrieb eines solchen Ofens nimmt nahezu 10 Tage in Anspruch, wenn es sich um die Darstellung mittelgroben Gusses handelt. Die Zeiteintheilung ist dann gewöhnlich folgende. Die Töpfe werden am Montag eingesetzt und am nämlichen Tag Abends oder in der Nacht steckt man Feuer an, welches bis Freitag oder Samstag stetig gesteigert wird, doch selbstverständlich nie bis zum Schmelzpunkt des Roheisens, sondern allerhöchstens bis zu einer deutlichen gelbweissen Glühhitze. Diese Temperatur erhält man wenigstens 24 Stunden, also etwa Sonntag oder Montag Nacht, wobei dann auch alle Zugänge des Ofens vollkommen luftdicht sein müssen. Dann wird

einer geringen Luftmenge Zutritt gestattet, um die Kühlung so zu beschleunigen, dass am Mittwoch dann die vermauerte Vorderseite geöffnet und die Einsätze dem vollen Zuzug der frischen Luft ausgesetzt werden können. Sie dürfen alsdann aber nicht heisser sein, als es die Möglichkeit gestattet, sie sofort herausnehmen zu können, welches unmittelbar zu geschehen hat. — Eine Controle der Temperatur und der Zeitdauer des Adoucierungsprocesses giebt es nicht; wie lange und wie stark man einen Guss erhitzen muss, ergibt sich nur aus der Uebung und Erfahrung. — Die Tempermethode, wie sie eben geschildert wurde und wie sie in den meisten Giessereien noch ausgeführt wird, hat eine ziemliche Verschwendung an Zeit, Brennmaterial und Anlagekapital im Gefolge. In England hat man deswegen schon längst sich in den grösseren Anstalten anderer Ofensysteme bedient und dabei dem Siemens'schen Regenerativsystem den Vorzug gegeben. Die von Francis in Birmingham gewählte Ofenconstruction zeigt einen halbcylindrischen muffelartigen Raum mit 2 Einsatzthüren jederseits, deren Zweck es ist, die Räumung bei ununterbrochenem Betrieb möglich zu machen. In welcher Weise diese schwierige Arbeit durch mechanische Mittel erleichtert wird, ist nicht bekannt; es wird nur mitgetheilt, dass in etwa 18 Stunden die neue Charge zur hellrothen Glühhitze gebracht wird, dass ferner die Temperatur 60 bis 70 Stunden lang allmählig gesteigert und dass nachher durch Unterbrechung des Ofenbetriebes etwa 24 Stunden Kühlungszeit gelassen wird, ehe man die Charge auszieht und eine neue einsetzt. Die Bedenken, welche man gegen Anwendung des sonst so vortrefflichen Siemens'schen Ofens überall da hat, wo es sich um veränderliche Temperaturen handelt, müssen auch hier Platz greifen und haben deshalb bereits die Engländer die Idee ausgesprochen, den Ringofen der Ziegeleien für das Tempern von Gusswaren umzugestalten und anzuwenden. Für mittelgrosse Anstalten rechnet man 4 bis 6 Temperöfen als das Maximum und wird das Tempern von einer besonderen Classe von Arbeitern ausgeführt, während der Former das Giessen und Schmelzen selbst besorgen muss. Nach erfolgter Entleerung der Tempergefässe befreit man alle Gegenstände von anhaftendem Oxydpulver und polirt sie in ähnlicher Weise, wie es beim Entfernen des Formsandes geschehen, in Trommeln oder durch einzelne Handarbeit.

Wenn sie roh verkauft werden sollen, so sind die Giessobjecte jetzt fertig; oft giebt man ihnen, abgesehen von einer wirklichen Bearbeitung in Schlosserei und Schmiede, einen Ueberzug von Graphit, Lack oder Zinn, und dieses geschieht ebenfalls in Trommeln, nachdem man die Güsse sorgfältig gereinigt und in einzelnen Fällen sogar gebeizt hat. Verzinnung wird bei Polsternägeln angewendet und durch Rotiren der Nägel in einer heissen eisernen Trommel mit etwa  $\frac{1}{8}$  Pfd. Kornzinn auf 50 Pfd. Nägel hergestellt. Diese Ueberzüge haben einen sehr intensiven Glanz und sind vollkommen geschliffen; selbst der einfache Graphitüberzug sieht sehr bestechend aus. —

A. Ledebur<sup>1)</sup> veröffentlichte eine längere und eingehende Abhandlung über die Rolle der Kohle in der Förmerei, sowie eine grössere

1) A. Ledebur, Berg- und hüttenm. Zeit. 1871 p. 293.

sehr beachtenswerthe Arbeit über die Anlage und Einrichtung der Eisengiessereien <sup>1)</sup>, die sich zur auszugewiesenen Mittheilung leider nicht eignet.

John Terwick <sup>2)</sup> (in Rose Villa, Spittlegate, Grantham) liess sich einen Glühofen zum Adouciren gusseiserner Gegenstände

Fig. 5.

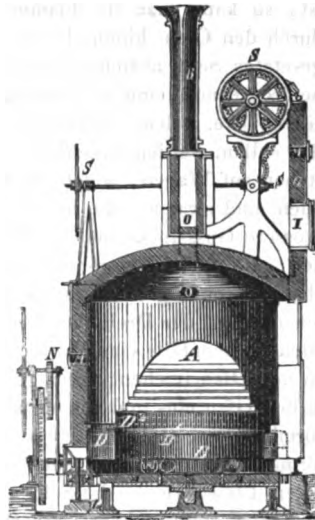


Fig. 4.

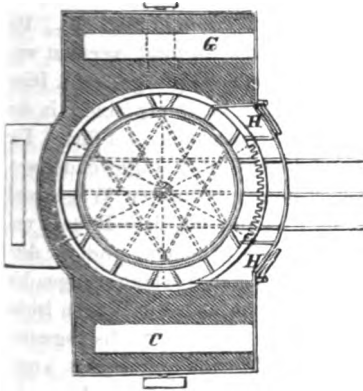
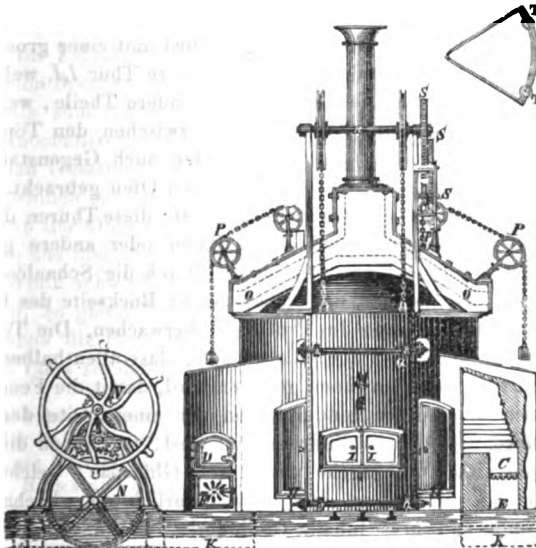


Fig. 6.

Fig. 7.

Fig. 8.



1) A. Ledebur, Berg- und hüttenm. Zeit. 1871 p. 197, 205 u. 227.

1) John Terwick, Engineer 1870 Dec. p. 372; Engineering 1870 Dec.

(für England) patentiren. Dieser Ofen (Fig. 4 bis 8) hat eine cylindrische Form und ist mit zwei einander gegenüber liegenden Feuerungen *C, C* versehen. Diese Feuerungen werden abwechselnd mit Brennmaterial beschickt, und da der Ofen durch zwei einander gegenüber liegende Füchse *O* mit dem Schornstein *R* communicirt, und jeder derselben mit einem Schieber versehen ist, so kann man die Flamme aus der zuletzt beschickten Feuerung quer durch den Ofen hindurch leiten, nämlich an der jener Feuerung entgegengesetzten Seite abziehen lassen. Dadurch wird die Verbrennung des Rauches befördert und eine vollständigere Benutzung der Wärme ermöglicht. Die Gussstücke, welche adoucirt oder in den hämmerbaren Zustand versetzt werden sollen, werden ausserhalb des Ofens in Tiegel oder Töpfe gepackt. Diese stehen auf Wagen, welche man, nachdem die Töpfe beschickt sind, in den Ofen, und zwar auf die in demselben befindliche Drehscheibe *A* fährt. Für grössere Gussstücke müssen Wagen von besonderer Gestalt angewendet werden; die für die gewöhnlichen kleinen Gegenstände benutzten Wagen sind aber, von oben gesehen, segmentförmig (s. Fig. 8) und mit drei Rädern versehen. Auf der Drehscheibe des Ofens befinden sich Schienen, und vor dem Ofen ist ebenfalls eine Drehscheibe mit Schienen, deren Verlängerungen bis an den Ofen reichen; vermöge dieser Einrichtung kann man die Wagen leicht in den Ofen ein- und wieder aus demselben heraus fahren. Sechs segmentförmige Wagen bilden, wenn sie zusammengestellt sind, eine Art kreisförmiger Plattform, wie im Grundriss Fig. 4 angegeben ist, wo die punktirten Linien theils die Schienen, theils die Umrisse der Wagen andeuten. In Fig. 6 steht auf der Drehscheibe *A* ein kreisförmiger Wagen *D'*, welcher einen Tiegel *D*<sup>2</sup> von entsprechender Grösse und Gestalt trägt, in welchen ein gegossenes Rad (*wheel casting*) zum Behuf des Adoucirens eingepackt ist. Zum Ein- und Ausfahren der Wagen ist der Ofen mit einer grossen Thür *G* versehen. In dieser Thür befindet sich eine kleinere Thür *I, I*, welche benutzt wird, wenn es sich darum handelt, Asche oder andere Theile, welche auf die Wagen gefallen sind und die Zwischenräume zwischen den Töpfen zu verstopfen drohen, zu entfernen. Zuweilen werden auch Gegenstände, welche adoucirt werden sollen, durch diese Thür in den Ofen gebracht. An jeder Seite der Thür *G* befindet sich noch eine Thür *H*; diese Thüren dienen dazu, die Oeffnung zu vergrössern, wenn grosse Räder oder andere grosse Gussstücke in den Ofen gebracht werden sollen. Durch die Schaulöcher *M*, von denen das eine an der Vorder-, das andere an der Rückseite des Ofens angebracht ist, kann man den Gang des Processes überwachen. Die Töpfe müssen auf den Wagen in der Art aufgestellt werden, dass allenthalben ein reichlicher Zwischenraum zwischen ihnen gelassen wird, damit die Feuerluft ungehindert zwischen den Töpfen hindurch von der einen Seite des Ofens zur anderen ziehen könne. Wenn dies versäumt wird, so können die Zwischenräume der Töpfe sich durch Asche und durch Glühsplan, welcher von den Töpfen abschmilzt, verstopfen, was dann natürlich die gleichmässige Erhitzung der Töpfe und ihres Inhalts verhindert. Wenn der Ofen gänzlich

p. 473; Berg- u. hüttenm. Zeit. 1871 p. 223; Dingl. Journ. CXCIX p. 364; Polyt. Centralbl. 1870 p. 437; Chem. Centralbl. 1871 p. 256.

von Hand betrieben wird, so muss der Arbeiter jedesmal, wenn er einfeuert, die Drehscheibe um  $60^\circ$  drehen. Mit Hülfe des Triebwerkes N (s. Fig. 5 und 7) kann er dies mit Leichtigkeit verrichten, selbst wenn die Belastung der Drehscheibe sich auf 40 Tonnen beläuft. Wird die Bewegung der Drehscheibe durch Dampfkraft bewirkt, so genügt es, dieselbe in je drei Stunden eine Umdrehung machen zu lassen. Dies gilt für die Verwendung des Ofens zum Adouciren von Eisengüssen; wird derselbe aber zum Brennen von Steingut benutzt, so muss die Scheibe sich rascher drehen. Der Arbeiter hat jedesmal, wenn er einen Wagen eingefahren hat, die Ränder desselben mit Sand, der in dem Maasse mit Wasser befeuchtet ist, dass er die Beschaffenheit des gewöhnlichen Formsandes besitzt; zu bedecken und diesen Sand mit einem flachen Eisen in der Art auszubreiten, dass er die Fugen zwischen dem so eben eingefahrenen und den ihm zunächst stehenden Wagen ausfüllt. Auch gegen den vorspringenden Rand der Drehscheibe wird ringsum solcher Sand gelegt; dieser bildet hier eine Art Verschluss, welcher verhindert, dass irgend etwas zwischen dem Rande der Drehscheibe und der Innenseite des Ofens hindurch falle. Für den Fall aber, dass doch Sand oder Glühspan unter die Drehscheibe gelangen sollte, sind Abstreicher angebracht, welche solche Theile von der Schienenplatte, auf welcher die Räder der Drehscheibe laufen, ab und in dazu bestimmte Löcher kehren, die man von Zeit zu Zeit entleert, ohne dass deshalb der Betrieb des Ofens unterbrochen wird. Das Entleeren und Wiederbeschicken des Ofens kann erfolgen, ohne dass man denselben sich abkühlen lässt, und da das Einpacken der zu adoucirenden Gegenstände ausserhalb des Ofens geschieht, so kann es mit mehr Sorgfalt verrichtet werden, als bei der gewöhnlichen Manier, nach welcher die Gegenstände im Ofen selbst eingepackt werden.

Ausser zur Fabrikation von schmiedbarem Eisenguss eignen sich diese Oefen auch zum Brennen von Steingut und für manche Röstprocesse, während sie andererseits zum Adouciren gewöhnlicher Gussstücke, besonders grosser Räder für Locomotiven und anderer ähnlicher Artikel, sehr nützlich sind. Unterwirft man Gussstücke 24 bis 36 Stunden lang dem Process des Adoucirens, so gewinnen sie dadurch in manchen Fällen sehr erheblich an Festigkeit, und wenn der Ofen mit einem niederwärts gehenden Fuchs versehen ist, kann man die aus ihm abziehende Wärme zum Heizen der Trockenstuben etc. benutzen. Wenn schwierige Gegenstände, die sich leicht verziehen, adouciert werden sollen, so giesst Tenwick sie auf einem geeigneten Wagen, entblösst sie, ohne die Form zu zerstören, von Sand, bedeckt sie mit etwas Eisenerz und fährt sie dann sogleich in den Ofen <sup>1)</sup>.

1) Zwei solche Tenwick'sche Oefen sind schon vor einiger Zeit (einer im März 1869, der andere im Februar 1870) bei Hornsby und Söhnen in Grant-ham (*Spittlegate Iron Works*, wo Tenwick früher Werkführer war), einer ist bei Ransomes, Sims und Head in Ipswich und einer bei Garrett in Leiston errichtet worden. Auch haben John Crowley und Comp., die bekannten Fabrikanten von hämmerbarem Eisenguss zu Sheffield, sich die Berechtigung erworben, solche Oefen auf ihren Werken errichten zu lassen. Ferner werden Tenwick'sche Oefen errichtet bei Picksley, Sims und Comp zu Leigh bei Manchester und bei den Gebrüdern Heppel zu Gateshead am Tyne.

Ueber das Emailliren von Pumpenröhren macht Amtmann<sup>1)</sup> Mittheilung. Für die gusseisernen Schachtsatzröhren, die sauren Wassern ausgesetzt sind, empfiehlt er als sehr vortheilhaft das Emailliren, da die emaillirten Röhren durch saures Wasser nicht angegriffen werden, also relativ billiger sind als die gewöhnlichen. Die emaillirten Röhren kosten zwar pro Centner  $1\frac{1}{2}$  Thlr. mehr als gewöhnliche, aber die letzteren werden bei der Einwirkung des sauren Wassers in Zeit von etwa 10 Jahren zerstört, während die ersteren die doppelte Dauer haben; dadurch und durch die Ersparniss der Kosten für das Auswechseln der schadhaften Röhren stellen die emaillirten Röhren sich um  $2\frac{3}{4}$  Thlr. pro Ctr. billiger. Im Jahr 1866 sind bei dem Drucksatze des Karstenschachtes zwei emaillirte Steigeröhren und ein emaillirter Ventilkasten eingebaut worden; als nach  $1\frac{1}{2}$  Jahren die emaillirten Satztheile untersucht wurden, zeigte sich die Emaille theilweise losgelöst. Man suchte den Grund hierfür in einem nicht ausreichend tiefen Einbrennen der Emaille; daher wurde bei zwei anderen Satzröhren die Emaille bei grösseren Hitzegraden eingebrannt und nun zeigten die Satzrohre keine Abnutzung mehr. Da jedoch beim Einsetzen der Ventile in die Ventilsitze und durch das Schlagen der Ventile die Emaille in den Ventilsitzen losgeschlagen wurde, so sind bei dem neuen Satze der Königsgrube der untere Theil desselben ganz von Metall, die Steigröhren aber von Gusseisen und innen emaillirt hergestellt worden. Das Emailliren der Röhren geschieht in folgender Weise: Nachdem die gusseisernen Röhren zwei bis drei Stunden lang zur Entfernung des Graphit in ein Säurebad gelegt worden sind, werden sie mit Wasser und Bürsten abgewaschen. Nun wird die Grundmasse, bestehend aus 34 Thln. Quarz, 15 Thln. Borax und 2 Thln. kohlen saurem Natron, gleichmässig aufgetragen und dann werden die Röhren in einer Muffel, von Uförmigem Querschnitt von 36'' Breite und Höhe und 9' Länge 10 Minuten lang erhitzt; darauf wird das Rohr herausgezogen, abgekühlt und ganz gleichmässig mit der Glasurmasse überzogen. Die Glasur besteht aus 34 Thln. Feldspath, 19 Thln. Quarz, 24 Thln. Borax, 16 Thln. Zinnoxid, 4 Thln. Flusspath, 9 Thln. kohlen saurem Natron und 3 Thln. Salpeter. Diese Materialien werden in Tiegeln geschmolzen und auf einer Mühle unter Zusatz von Wasser zerrieben. Nachdem das Rohr mit der Glasurmasse versehen ist, wird es in der Muffel 20 Minuten lang bis zur Weissglühhitze erhitzt, worauf es herausgezogen und vor dem vollständigen Erkalten mit Steinkohlentheer angestrichen wird. Bei der Druckprobe hat die Emaille keine Sprünge gezeigt, ein Beweis, wie innig die Verbindung zwischen ihr und dem Eisen war. Versuche, Blechrohre zu emailliren, haben übrigens kein befriedigendes Resultat ergeben, da die Emaille sich mit dem Blech wegen dessen glatter Oberfläche nicht innig genug verbindet. Eine ausführliche und gut geschriebene Abhandlung über das Eisenemailliren überhaupt findet sich im Berggeist<sup>2)</sup>.

1) Amtmann, Deutsche Industriezeit. 1871 p. 344; Dingl. Journ. CCI p. 371.

2) Berggeist 1870 Nr. 77; Dingl. Journ. CXCVIII p. 135; Polyt. Centralbl. 1871 p. 30; Chem. Centralbl. 1871 p. 157.

## IV. Statistika über Eisenproduktion.

**Amerikanische Eisenproduktion.** — Das Emporblühen der Roheisen-Erzeugung mit Anthracit hat sich in den Staaten Massachusetts, New-York, New-Jersey, Pennsylvanien und Maryland im Jahre 1869 ganz besonders bethätigt, indem sie bis zu 971,150 Tons gestiegen ist, während sie im Jahre 1860 noch auf 519,211 Tons beschränkt war. Dabei ist auch die Roheisen-Erzeugung mit Holzkohlen nicht ganz unbedeutend gewesen, indem sie in den oben genannten Staaten pro 1869 134,000 Tons betragen hat, wozu die westlichen Staaten 206,500 Tons, die südlichen Staaten 13,650 Tons und die New-England-Staaten 38,000 Tons hinzugefügt haben. Ausserdem sind noch in 1869 553,841 Tons Roheisen bei rohen bituminösen Kohlen und Koks erzeugt, so dass die Totalproduktion der Vereinigten Staaten 1,916,641 Tons Roheisen (mehr als 40 Millionen Centner) pro 1869 beträgt. Daraus sind dargestellt

593,586 Tons Eisenbahnschienen,
642,420 „ sonstiges Walzeisen,
69,500 „ Frischfeuer-Stabeisen,
35,200 „ Stahl aller Art,

wobei sich 12,000 Tons Bessemer-Stahl befanden <sup>1)</sup>.

**Eisen- und Stahlproduktion in den Vereinigten Staaten <sup>2)</sup>.** Der amerikanische Eisen- und Stahl-Verein, der seinen Sitz in New-York hat, organisirte eine jährliche Versammlung zu dem Zweck, die statistischen Produktions-Verhältnisse zu ermitteln, deren erste Sitzung nächstens stattfinden wird. Aus den vorliegenden Notizen wird hier schon jetzt Einiges mitgetheilt, was das Aufblühen des Eisengewerbes bis zum Jahre 1869 erkennen lässt.

Der Verein schlägt die Arbeiterzahl, die bei der Darstellung des Eisens beschäftigt sind zu 140,000 an:

nämlich bei den Hohöfen . . .	12,500 Arbeiter.
beim Bergbau auf Erz und Kohlen .	42,000 „
bei den Frischfeuern . . .	2,500 „
„ „ Walzwerken . . .	58,000 „
„ dem Bergbau auf Kohlen . .	25,000 „
	<hr/> 140,000 Arbeiter.

Dazu behufs Verarbeitung des Eisens nach

Schätzung . . .	800,000 „
-----------------	-----------

Mithin überhaupt im Eisengewerbe 940,000 Arbeiter.

Der Werth des im Lande erzeugten Roheisens beträgt pro 1869 an-	
nähernd . . .	Dollars 75,000,000
des erzeugten Stabeisens ohne Verarbeitung . .	„ 138,000,000

---

Summa Dollars 213,000,000

Dazu behufs weiterer Verarbeitung . . . Dollars 900,000,000

1) Engineering 1870 Nr. 28 Aug. 23.

2) Eng. and Min. Journ. 1870 Nr. 6; Berg- und hüttenm. Zeit. 1871 p. 87.



In 1869 wurden in den Vereinigten Staaten an Roheisen überall erzeugt: 1,950,000 Tons à 20 Ctr.

Während der Jahre 1867 und 1868 waren die Hohöfen vollauf beschäftigt und wurden deshalb in 1869 = 65 neue Hohöfen gebaut, was der Preis des Roheisens gegen Ende des letztgenannten Jahres sehr herabgestimmt hat.

In 1868 wurden 506,000 Tons Eisenbahnschienen und ausserdem  
 612,610 „ Stabeisen der verschiedensten Sorten  
 incl. Blech, Nägel etc.

1,118,610 Tons à 20 Ctr. producirt.

Viele Millionen Dollars sind verwendet zur Herstellung von **Stahlschienen**, welche auf den amerikanischen Hauptbahnen die **Eisenschienen** bei Weitem überragen. Es ist abgeschätzt, dass 50,000 Tons **Stahlschienen** bis zum Schlusse des Jahres 1869 gelegt worden sind, wovon etwa 35,000 Tons fremde Schienen und 15,000 Tons aus amerikanischen Stahlwerken hervorgegangen waren.

**Eisenproduktion von Elsass-Lothringen.** Nach dem Frankfurter Frieden vom 10. Mai 1871 fallen in Elsass-Lothringen an das deutsche Reich 25 Hohöfen mit 204,579 Tonnen Produktion, 9000 Hektaren Eisensteingruben mit einer Förderung von 500,000 Tonnen Eisenerze und 14 Hüttenwerke mit einer Produktion von 127,000 Tonnen Fabrikateisen. Die Hüttenwerke bilden folgende vier Gruppen:

- a) bei Forbach, Eisenhüttenwerk Styring (de Wendel);
- b) bei Metz, Eisenhüttenwerk Ars sur Moselle (Karcher und Westermann, Dupont und Dreyfuss);
- c) bei Diedenhofen (Thionville), Eisenwerke zu Hagondange (de Wendel);
- d) bei Hagenu, Bitsch, Eisenwerke von Niederbronn (von Dietrich). —

#### B. Stabeisenerzeugung.

Nasse<sup>1)</sup> (in Bonn) bringt Notizen über die Stabeisenfabrikation in England. Ohne wesentlichen Erfolg hat man die Schattenseiten des Puddelprocesses (langsames und ungleichartiges Frischen, unvollständige Abscheidung der Schlacke, Nothwendigkeit, grössere Stücke durch das Zusammenschweissen mehrerer kleiner darzustellen), sowie des Bessemerprocesses (unvollständigere Abscheidung von Schwefel und Phosphor) zu beseitigen, dagegen aber mit Erfolg die Kosten des Puddelns durch Ersparung an Brennmaterial, sowie durch Verminderung des Eisenabganges oder durch Ersparung an Arbeit zu verringern gesucht. Das verbreitetste Mittel zur Verbesserung des Stabeisens ist das Feinen des Roheisens. Der Zweck dieses Processes besteht bei den besseren Roheisensorten darin, eine Charge von gleich-

1) Nasse, Preuss. Zeitschr. für das Berg-, Hütten- u. Salinenwesen 1870 XVIII p. 1; Polyt. Centralbl. 1871 p. 32.

artiger Beschaffenheit hinsichtlich der Verbindung des Kohlenstoffes mit dem Eisen, nämlich ein Roheisen ohne ausgeschiedenen Graphit zu erhalten, um ein gleichmässig gefrischtes, nicht aus garen und roheren Theilchen zusam-

Fig. 9.

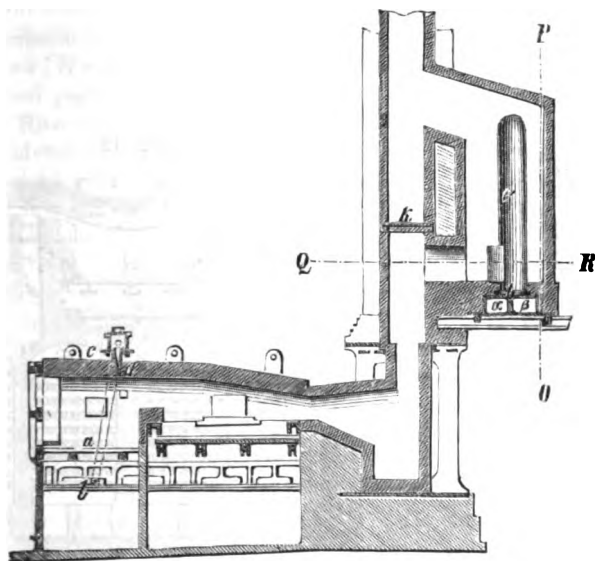
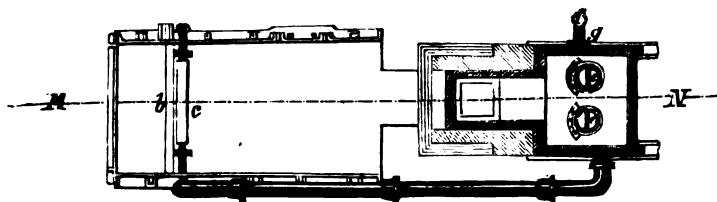


Fig. 10.



mengesetztes Stabeisen auszubringen. Bei den schlechteren Roheisensorten soll aber durch das Feinen auch der Gehalt an Silicium, Schwefel und Phosphor verringert werden; der Abgang an Silicium ist verhältnissmässig grösser, als der an Schwefel und Phosphor. Stets vermindert sich ausserdem der Kohlenstoffgehalt; kohlenstoffarmes weisses Eisen bedarf daher nach dem Feinen eines Zusatzes von ungefeintem Roheisen beim Verpuddeln. Ein Zusatz von Salpeter statt der Anwendung von Gebläseluft wirkte zwar vorthailhaft, kam aber zu theuer zu stehen.

Bei der Erzeugung guten Stabeisens legt man in England grosses Gewicht auf den Zuschlag von schädlichen Bestandtheilen freier, reicher Eisenerze. Für geringere Eisensorten wird ganz allgemein calcinirte Puddelgar-

schlacke, *bulldog* genannt, verwendet, zuweilen auch neben Eisenerzen, in welchem Falle das letztere Material den Puddlern gewöhnlich zugemessen wird, damit sie dasselbe nicht ausschliesslich gebrauchen.

Als ein neuer Weg zur Verbesserung des Schmiedeeisens ist der bis jetzt nur zu *Parkhead forge* bei Glasgow ausgeführte, im übrigen Schottland und England kaum beachtete *Richardson-Process* anzuführen <sup>1)</sup>. Der

Fig. 11.

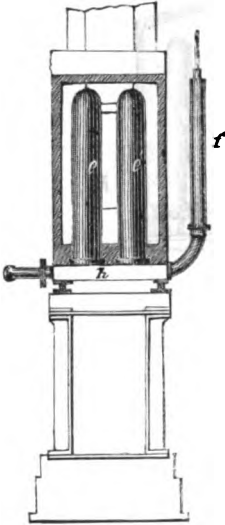


Fig. 12.

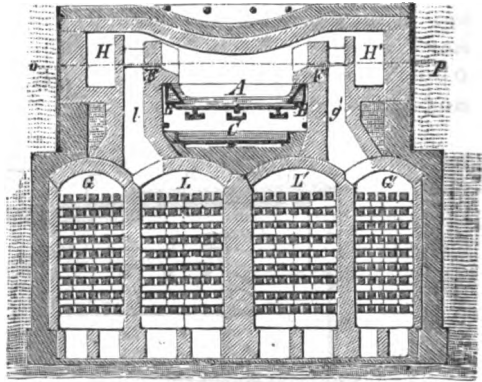
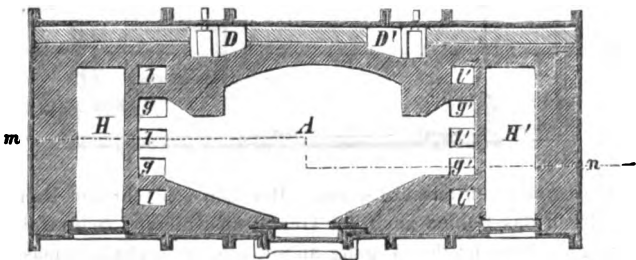


Fig. 13.



Verf. hat diesen Process nicht selbst beobachtet. Die in den Zeitschriften demselben gegenüber dem gewöhnlichen Puddelverfahren nachgerühmten Vortheile, nämlich ein Drittel Zeitersparniss oder in ökonomischer Hinsicht Ersparung von einem Drittel des Brennmaterials und etwa ebensoviel an den Löhnen und höheres Ausbringen, wurden von den Werksbeamten zu Parkhead

1) Jahresbericht 1867 p. 58; 1868 p. 47; 1869 p. 31.

nicht bestätigt, sondern nur die Verbesserung des Produktes anerkannt. Dass die Verbesserung des Stabeisens auf Kosten des Ausbringens erfolge, wie man vermuthen möchte, soll nicht der Fall sein.

Auf dem Gebiete der bei der Stabeisen-Fabrikation zur Anwendung kommenden Pyrotechnik sind mancherlei Einrichtungen zur Verminderung des Kohlenverbrauchs oder zur Verwerthung von Steinkohlen schlechter Qualität versucht und eingeführt worden. Hierher gehört der Puddelofen von Jones, Howson und Gjer, bei dessen Feuerung sowohl Unterwind als Oberwind gegeben und zur Erwärmung desselben die von dem Puddelofen abgehende Hitze benutzt wird. Fig. 9. u. 10 giebt einen Längenschnitt durch diesen Puddelofen und den Winderhitzungs-Apparat nach der Linie *MN* der Fig. 9, Fig. 10 ersteren in oberer Ansicht und letzteren im Horizontalschnitt nach der Linie *QR* und Fig. 11 einen Querschnitt durch den Winderhitzungs-Apparat nach der Linie *OP*. Zur Erzeugung des Windes dient der Dampfstrahl-Ventilator *f*, welcher die Luft durch das Rohr *g* in die Abtheilung *a* des der Länge nach durch einen Scheider getheilten gusseisernen Kastens *h*, aus dieser in die beiden cylinderförmigen, oben halbkugelförmig endenden und ebenfalls der Länge nach mit einem, jedoch nicht ganz bis an das obere Ende der Rohre reichenden Scheider versehenen Winderhitzungs-Rohre *e* und *e'* auf der einen Seite hinauf und auf der anderen Seite herab treibt und sodann aus der Abtheilung *β* des Behälters *h* durch das Rohr *i* in das mit acht senkrecht nach unten gerichteten Düsen *d* versehene Rohr *c* und endlich den überschüssigen, durch diese Düsen nicht entweichenden Wind durch die in Fig. 10 punktirte Verlängerung des Rohres *c* in das unter dem Roste liegende, mit einem Spalt oder Löchern versehene und am Ende geschlossene Rohr *b* führt. Der Rost, in der Zeichnung ein Planrost, an dessen Stelle zweckmässiger ein Treppenrost angewendet wird, ist  $3\frac{1}{4}$  Fuss lang und ebenso breit und liegt 20 Zoll unter der Feuerbrücke. Damit Windverlust und Abkühlung des Unterwindes vermieden werde, ist der Aschenfall geschlossen, so dass nur erhitze Luft zu dem Brennmaterial tritt. Die Erwärmung des Windes erreicht 260° C. Für den Fall, dass kalter Wind angewendet werden soll, kann man den Schieber *k* in der Esse öffnen, um die vom Herde abziehenden Gase auf kürzerem Wege als durch den Winderhitzungs-Apparat entweichen zu lassen. Diese Oefen, auf den Newport Rolling Mills bei Middlesborough und zu Blaenavon in Monmouthshire in Betrieb, gestatten wegen vollständigerer Verbrennung des Brennstoffes und Verwendbarkeit von  $\frac{1}{3}$  bis  $\frac{1}{2}$  Kleinkohle pro Tonne Rohschienen 2 Shill. bis 2 Shill. 4,35 Pence Gewinn gegen gewöhnliche Puddelöfen. Nach demselben Princip, wie die eben besprochene Feuerung, ist die des Wilson'schen Puddelofens eingerichtet. Der Wilson'sche Ofen nähert sich offenbar noch mehr als der Jones'sche einem Puddelofen mit Generatorgas-Feuerung. Mit der Erwärmung des Windes ist bei ersterem Kühlung des Herdes verbunden, eine Vorrichtung die für das Verpuddeln von gefeintem Eisen überflüssig, ja sogar nachtheilig ist, beim Verpuddeln von hitzigem grauen Eisen dagegen der Wasserkühlung nachsteht. Die Verbrennung findet, wie bei dem Jones'schen Ofen, ohne Rauchbildung statt. Auf dem Werk von Whitwell und

Comp. in Stockton apart man bei Anwendung Wilson'scher Oefen gegen gewöhnliche Puddelöfen pro Tonne Rohschienen an Brennmaterial 1 Shill. 7,6 Pence. Der Ofen verbraucht somit mehr Brennstoff als der Jones'sche, was wol in seiner subtileren Bedienung liegt, welche von den Arbeitern, die an der Ersparung von Kohlen kein Interesse haben, leicht vernachlässigt wird.

Ein grosser Vorzug des Puddelns mit Generatorgasen ist der, dass man der Flamme durch Regulirung des Zutritts der Luft zu den Gasen nach Bedürfniss eine mehr oxydirende oder eine mehr reducirende Beschaffenheit ertheilen kann. Dies ist insofern von Wichtigkeit, als es keinem Zweifel unterliegt, dass der beim Puddeln in der gewöhnlichen Weise unvermeidliche Eisenverlust hauptsächlich durch Verbrennen des gefrischten, zur Luppe geformten Eisens, an den nicht durch Schlacke geschützten Stellen stattfindet, wogegen die Reduktionsflamme das einzige und wirksamste Mittel abgiebt. Da man nun bei den Jones'schen und Wilson'schen Oefen die Eigenschaft der Flamme leicht nach Belieben ändern kann, indem man nur das Verhältniss der Menge des Oberwindes zu der des Unterwindes dem Bedürfnisse entsprechend zu reguliren braucht, so sollte man erwarten, dass mit diesen Oefen fast ebenso günstige Resultate in Bezug auf das Ausbringen erzielt werden können, wie bei Anwendung Siemens'scher Regenerativöfen. Das Ausbringen in den Jones'schen und den Wilson'schen Puddelöfen war jedoch bisher nicht günstiger, als es unter gewöhnlichen Umständen ist, wofür die Erklärung wol in der so häufig aus Vorurtheil entspringenden Unwilligkeit der Arbeiter zu suchen ist, wenn dieselben auch, da sie nach dem Ausbringen bezahlt werden, gegen ihr eigenes Interesse handeln.

Ueber die Anwendung der Regenerativöfen zum Puddeln und die ersten auf dem Werke der *Bolton Steel and Iron Company* zu Bolton angestellten Versuche hielt der Erfinder, C. W. Siemens, im Sommer 1868 einen Vortrag, der im Jahresberichte <sup>1)</sup> auszugsweise mitgetheilt wurde. Die Einrichtung des Puddelofens zeigt Fig. 12 im Längenschnitt nach der Linie *mn* und Fig. 13 im Horizontaldurchschnitt durch den Herdraum nach der Linie *op*. Unter dem Puddelofen liegen die Regeneratoren, von welchen die beiden äusseren *G* und *G'*, abwechselnd zum Erhitzen der Generatorgase, die beiden inneren *L* und *L'* abwechselnd zum Erhitzen der zur Verbrennung der Gase erforderlichen Luft dienen. Das einmal treten die Generatorgase und die Luft im kalten Zustande von unten in die heissen Regeneratoren *G* und beziehungsweise *L*, strömen erwärmt aus denselben durch aufsteigende Canäle *ll* und *gg* nach der Feuerbrücke *F*, mischen und entzünden sich hier und schlagen als Flamme über den Herd *A*, welche sodann über die gegenüber liegende Feuerbrücke *F'* durch die Canäle *l'l'* und *g'g'* in die Regeneratoren *L'* und *G'* abzieht und an dieselben die Wärme so vollständig abgiebt, dass die aus den am Boden der Regeneratoren befindlichen Canälen nach der Esse entweichenden Verbrennungsgase nur noch eine verhältnissmässig sehr niedrige Temperatur besitzen. Das anderemal strömen Luft und Gase zuerst in die Kammer *L'* und *G'* und entweichen aus *L* und *G* in die Esse. Dieses

1) Jahresbericht 1869 p. 36.

Wenden des Gasstromes geschieht alle halbe Stunden durch Umstellen der hierzu dienenden, in einem Kreuzcanale liegenden Klappe. Ausserdem liegt dem Puddler die Regulirung der zuströmenden Gas- und Luftmenge mittelst zweier Ventile ob, deren Hebel, ebenso wie der der Umstellungsklappe, von dem Arbeitsplatze am Ofen aus durch Stangen gehandhabt werden. Auch ist die Esse, wie bei den Puddelöfen mit Rostfeuerung, mit einer verstellbaren Klappe versehen; der Herd *A* ist in gewöhnlicher Weise hergestellt und wird an den Feuerbrücken durch Wasserkästen *B* und *B'* gekühlt, aus welchen das Wasser in das Becken *C* fliesst und zur Kühlung des Herdes von unten beitragen soll, indem Luft durch zwei Oeffnungen auf der Arbeitsseite des Ofens über die Wasseroberfläche strömt und durch die senkrechten Canäle *DD'* auf der Rückseite des Ofens nach oben zieht. Die Kammern *H* und *H'* dienen zum Vorwärmen des einzuschmelzenden Roheisens. Siemens will bei den Versuchen zu Bolton unter Anwendung eines grösseren Hämatitzuschlages, als gewöhnlich üblich ist, nicht allein ein höheres Ausbringen als in den gewöhnlichen Oefen, sondern sogar ein grösseres Gewicht an Luppen, als das des Roheisensatzes betrug, erhalten haben. Auch soll wegen der von mechanischen Verunreinigungen freien Flamme die Qualität des ausgebrachten Schmiedeeisens besser als bei dem gewöhnlichen Puddeln gewesen sein. Sodann liessen sich in den Gaspuddelöfen neun, in den gewöhnlichen Oefen nur sechs Chargen in 12 Stunden verarbeiten. Endlich giebt Siemens an, dass bei seinem Ofen eine beträchtliche Ersparniss an Brennmaterial stattfindet. Diese Resultate von Versuchen, welche der Patentträger selbst überwachte, und welche daher unter den günstigsten Umständen angestellt wurden, werden bei dem gewöhnlichen, mit weniger Sorgfalt umgehenden Betriebe allerdings nicht ganz erreicht, haben sich jedoch im Wesentlichen auch zu Leeds auf dem *Monkbridge Iron Work* bestätigt. Dasselbst werden bei dem Verpuddeln von grauem Eisen im Siemens'schen Puddelofen 95 Proc. und mehr, im gewöhnlichen Ofen nur 88 Proc. Luppen ausgebracht, wobei im ersteren Falle auf die Charge von 6 Ctr. an Hämatitzuschlag 1 Ctr., im letzteren auf eine gleich schwere Charge höchstens  $\frac{1}{3}$  Ctr. im Preise von 22 Shill. 6 Pence pro Tonne<sup>1)</sup> aufgehen. In 12 Stunden werden im Siemens'schen Ofen sechs Chargen als Regel, in den gewöhnlichen Oefen die gleiche Zahl als Maximum durchgesetzt. (Das etwas günstigere Resultat der ersteren beruht auf dem schnelleren Einschmelzen des Roheisens.) Kohlenersparniss findet zwar der Qualität, jedoch, da die Siemens'schen Generatoren bessere Kohlen als die gewöhnlichen Oefen bedürfen, was auch hinsichtlich der ersteren für Schweissöfen und zum Stahlschmelzen gilt, nicht dem Werthe nach statt. Auf 1 Tonne Luppen verbrauchen erstere 16 Ctr. Kohlen im Preise von 7 Shill. 6 P. pro Tonne, letztere 20 Ctr. im Preise von 5 Sh. Die Löhne der Puddler sind in beiden Fällen dieselben, da die

1) Der als Zuschlag zum Verpuddeln benutzte glaskopffartige Hämatit (*Kidney ore*) wird auf den Gruben in North-Lancashire und Cumberland zu 20 Sh., der erdige Hämatit für Beschickung der Hohöfen gewöhnlich nicht höher als zu 10 Sh. pro Tonne verkauft.

Arbeitsvorteile der Siemens'schen Puddelöfen, grösserer Durchsatz pro Schicht und Wegfall der Schürarbeit, durch die hohe Temperatur an denselben aufgehoben werden, und ihre Wartung nur geschickten Arbeitern anvertraut werden kann.

Unter Zugrundelegung der vorstehenden Angaben ergeben sich auf 100 Ctr. zu verpuddelndes Roheisen die Kosten für Zuschläge und Kohlen:

a) bei den gewöhnlichen Puddelöfen:

	Pfd.	St.	Sh.	P.
a) $\frac{100}{6} \times \frac{1}{3} = 5\frac{2}{3}$ Ctr. Hämatit à Tonne 22 Sh. 6 P. . . . .	—	6	3	
b) 88 Ctr. Steinkohlen à Tonne 5 Sh. . . . .	1	2	—	
zusammen	1	8	3	

β) bei den Siemens'schen Puddelöfen.

a) $\frac{100}{6} = 16\frac{2}{3}$ Ctr. Hämatit à Tonne 22 Sh. 6 P. . . . .	—	18	9	
b) $\frac{95}{20} \times 16 = 76$ Ctr. Steinkohlen à Tonne 7 Sh. 6 P. . . . .	1	8	6	
zusammen	2	7	3	

oder bei letzteren 19 Sh. höher, als bei den gewöhnlichen Oefen. Es werden aber im Siemens'schen Puddelofen auf 100 Ctr. Roheisen 7 Ctr. Luppen mehr als im ersteren Falle ausgebracht, welche, aus grauem Roheisen erzeugt, nach Abzug der Puddlerlöhne einen Werth von 2 Pfd. St. repräsentiren, so dass sich, ohne Berücksichtigung der Reparaturkosten, der Verzinsung und Amortisation des Anlagekapitals und andererseits des angeblichen Mehrwerthes der ausgebrachten Luppen wegen Verbesserung der Qualität, der mittelst der Siemens'schen Oefen erzielte Reingewinn auf etwa 21 Sh. pro 100 Ctr. Roheisen stellt. Bei dem Verpuddeln von weissem Roheisen muss sich der Gewinn etwas vermindern, jedoch nicht um den vollen Betrag des Minderwerthes der mehr ausgebrachten 7 Ctr. Luppen, indem sich die oben zu Ungunsten des Siemens'schen Ofens berechnete Differenz der Ausgaben für Zuschläge und Löhne in diesem Falle ebenfalls vermindert. Sogenannte Doppel-Puddelöfen, in welchen bei zwei Arbeitern das Gewicht einer Charge 8 bis 15 Ctr. beträgt, während in den gewöhnlichen Oefen mit nur einem Arbeiter, welcher von einem Jungen unterstützt wird, selten mehr als 4 bis 5 Ctr. pro Satz verarbeitet werden, ersparen zwar an Brennmaterial, geben aber ein geringeres Ausbringen, weil die fertigen balls, bis dieselben nach einander gezängt worden sind, im Durchschnitt länger als bei einer kleineren Anzahl derselben im Ofen verweilen müssen. Gasfeuerung würde diesem Uebelstande entgegen wirken. Doppelöfen sind übrigens nur auf wenigen Werken in Gebrauch und bieten kein besonderes Interesse dar, wenn sie nicht mit mechanischer Puddelvorrichtung versehen sind.

Nachdem man fast überall, wo Versuche gemacht worden sind, die Arbeit des Puddlers durch eine mechanische Vorrichtung zu ersetzen, zum Alten zurückgekehrt ist, werden jetzt — wie Nasse in seinem Berichte sagt — Puddelmaschinen meist von vornherein als eine müssige Erfindung betrachtet. Die auf dem *Perseverance Iron Work* bei Leeds in Betrieb stehen-

den, von dem Besitzer J. Whitham construirten Maschinen bezwecken nicht, die Arbeit des Puddlers überflüssig zu machen, sondern nur dieselbe zu erleichtern. Von der über dem hier angewendeten Doppelofen angebrachten Maschine hängt nämlich an jeder Seite des Ofens eine Stange herab, welche um ihren oberen Endpunkt drehbar ist. Diese Stange ist am unteren Ende mit einem Haken versehen, in welchen der Puddelhaken so eingelegt wird, dass er sich nicht verschieben kann, sondern der Bewegung der Stange folgen muss. Die Stangen erhalten durch die Maschine eine mit geringer seitlicher Ausweichung hin- und hergehende Bewegung und führen dabei die beiden Puddelhaken von einer Arbeitsseite des Herdes zur anderen. Die Bewegung der Puddelhaken auf dem Herde in der Richtung von dem Fuchse nach der Feuerbrücke zu und umgekehrt wird nicht, wie der Erfinder anfangs durch eine complicirtere Einrichtung beabsichtigte, von der Maschine ausgeführt, sondern durch die Hand des Arbeiters. Beim Ballmachen kann die Maschine gar nicht benutzt werden; sie wird daher während dieser Operation ausser Betrieb gesetzt. Auch während des Rührens hängt der Puddler den Haken zuweilen aus und arbeitet aus freier Hand. Auf dem genannten Werke bei Leeds verstehen die Puddler diese Maschine, welche in unserer Quelle näher beschrieben ist, vortrefflich zu benutzen und wünschen diese Arbeitserleichterung nicht mehr zu missen. Nichts destoweniger konnten deshalb die Löhne an den mit mechanischer Puddelvorrichtung versehenen Oefen gegen die in gewöhnlicher Weise betriebenen bisher nicht erniedrigt werden. Man setzt in 12 Stunden fünf Chargen, jede zu 15 Ctrn., durch, und es mag als ein Beispiel für die Leistung der Doppelöfen angeführt werden, dass pro Tonne Luppen 15 Ctr. Kleinkohlen verbraucht werden, während einfache Oefen etwa 20 Ctr. consumiren. Das Ausbringen beträgt aber nur 70 bis 75 Proc. gegen 80 bis 85 Proc. in den einfachen Oefen, wodurch der Vortheil der Ersparniss von Brennmaterial mehr als aufgewogen wird. Auf den *Blochairn Iron Works* bei Glasgow ist eine ähnliche mechanische Puddelvorrichtung in Gebrauch, die aber auch keine Herabsetzung der Löhne ermöglicht hat.

Ein weit grösseres Interesse als die im Vorstehenden besprochenen Verbesserungen beim Puddeln verdient nach dem Verf. der *Ellershausen-Process*<sup>1)</sup>. Das Eigenthümliche dieses Processes besteht darin, dass man beim Abstechen aus dem Hohofen Eisenerz in Pulverform mit dem flüssigen Roheisen innig vermischt, um den Puddelprocess abzukürzen und höheres Ausbringen neben Verbesserung des Produktes zu erreichen. Ausser der Verbesserung des Stabeisens und höherem Ausbringen soll durch die beim Einschmelzen des Roheisens bereits vorhandene vollständige Mischung des garenden Zuschlags mit dem gekohlten Eisen der Durchsatz einer Charge im Puddelofen schneller und, weil das Rühren zur Beförderung der Einwirkung der garenden Schlacke auf das Roheisen überflüssig ist, unabhängig von der Geschicklichkeit des Puddlers erfolgen. Zur Mischung des Roheisens mit dem Eisenerzpulver dient ein runder, am Rande mit an einander stossenden Gefächern versehener Tisch, welcher, während das Roheisen und gleichzeitig

1) Jahresbericht 1869 p. 34; 1870 p. 34.



Eisensteinpulver in die Gefächer fließen, in Rotation gesetzt wird, so dass die Gefächer mit Kuchen oder Masseln (*pighblooms*) gefüllt werden, welche aus eben so viel Lagen von Roheisen und Eisenerz bestehen, als der Tisch während des Abstechens Umdrehungen gemacht hat. Auf dem Eisenwerk von Guest und Comp. zu Dowlais wurden im Sommer 1869 Versuche angestellt, um diesen Process den dortigen Verhältnissen anzupassen. Der dabei benutzte Apparat ist in unserer Quelle beschrieben; er ist dem im Jahrg. 1869 S. 34 u. f. beschriebenen Apparat ganz ähnlich. Das Roheisen, mit welchem die Versuche angestellt wurden, war gewöhnliches, fast ganz aus Sphärosideriten erblasenes weisses Roheisen; das Eisenerz, welches demselben beigemischt wurde, war anfänglich ein in Brauneisenstein übergegangener kalkreicher Spath Eisenstein von Bilbao in Spanien (welcher in England auch als Zuschlag beim Puddeln benutzt wird). Das Resultat dieser Beschickung soll zufriedenstellend gewesen sein. Zur Zeit der Anwesenheit des Verf. bestand die Beschickung aus Hämatit, welchem man, damit die Masseln nicht bei der ersten Einwirkung der Hitze im Puddelofen von einer Kruste gefrischten Eisens eingehüllt würden, und hierdurch das Garen verzögert würde, Kokspulver beimengte. Anfangs war das Verhältniss dieser Beimengung zu gross, nämlich etwa die Hälfte des Gewichtes des Hämatits; auch waren die Koks wol nicht die besten und jedenfalls nicht genügend zerkleinert. Das Verarbeiten des über 20 Proc. Erz- und Kokspulver enthaltenden Roheisens in einem gewöhnlichen Puddelofen war viel schwieriger, als das von Roheisen ohne jede solche Beimischung. Die Sohle des Ofens wuchs während des Puddelns; das Ausbringen betrug nur 75 bis 80 Proc. des Roheisens; die Luppen waren nicht gehörig heiss und daher die Schlacke nicht so flüssig, wie es für ein gutes Produkt unerlässliche Bedingung ist. Bei 33 Proc. Hämatit und Beimischung von Kokspulver in dem obigen Verhältnisse betrug der Abgang sogar bis 30 Proc., und die Luppen waren noch trockener und faulbrüchiger. Das höchste und beste Ausbringen wurde bei einer Beschickung von 15 Proc. Hämatit und 5 Proc. Koks erhalten. In 12 Stunden wurden sechs Chargen, die normale Zahl für ungefeintes weisses Eisen, gemacht, und es betrug das Gewicht der Charge  $8\frac{1}{2}$  Ctr. Roheisen nebst eingemischtem Erz und Koks. Aus zehn Chargen im Gesamtgewicht von 85 Ctrn. wurden 65 Ctr. Rohschienen von gleicher Qualität, wie die von dem gewöhnlichen Puddelverfahren herrührenden, ausgebracht. Da 120 Ctr. Masseln aus 15 Ctrn. Hämatit, 5 Ctrn. Kokspulver und 100 Ctrn. Roheisen bestanden, so enthielten die obigen zehn Chargen im Gewicht von 85 Ctrn. nur  $70\frac{5}{6}$  Ctr. Roheisen; es betrug daher das Ausbringen aus dem Roheisen fast 92 Proc. oder wenigstens 4 Proc. mehr als bei dem gewöhnlichen Puddelprocess. Diesem Mehrausbringen von 4 Ctr. aus 100 Ctrn. Roheisen, welches nach Ellershausen's Methode verarbeitet wird, stehen die Mehrausgaben für Hämatit- und Kokspulver, sowie für Löhne gegenüber. Während der erwähnten Versuche waren beim Abstechen drei Arbeiter beschäftigt, welchen, ausser der Wartung des rotirenden Tisches und der Maschine, das Zerkleinern, Mischen und Einfüllen des Hämatits und des Kokspulvers in den Aufgebehälter oblag. Bei definitiver Einrichtung des neuen Verfahrens

wird die Herstellung der Masseln nur unbedeutend mehr Löhne erfordern, als das Abstechen des Roheisens in gewöhnliche Coquillen. Unter der Voraussetzung, dass für das Mahlen und Mischen des Hämatits und der Koks zweckmässige Maschinen vorhanden sind, werden sich daher die Mehrausgaben beim Ellershausen-Process auf 100 Ctr. Roheisen bei obiger Beschickung wie folgt überschlagen :

a) 15 Ctr. Hämatit, à Tonne 22 Sh. 6 P. . . .	16 Sh. 10 $\frac{1}{2}$ P.
b) 5 „ Koks, à Tonne 12 Sh. . . . .	3 „ — „
c) Für Mahlen des Hämatits und der Koks, Wartung der Maschine u. des rotirenden Tisches	1 „ 1 $\frac{1}{2}$ „
im Ganzen	21 Sh. — P.

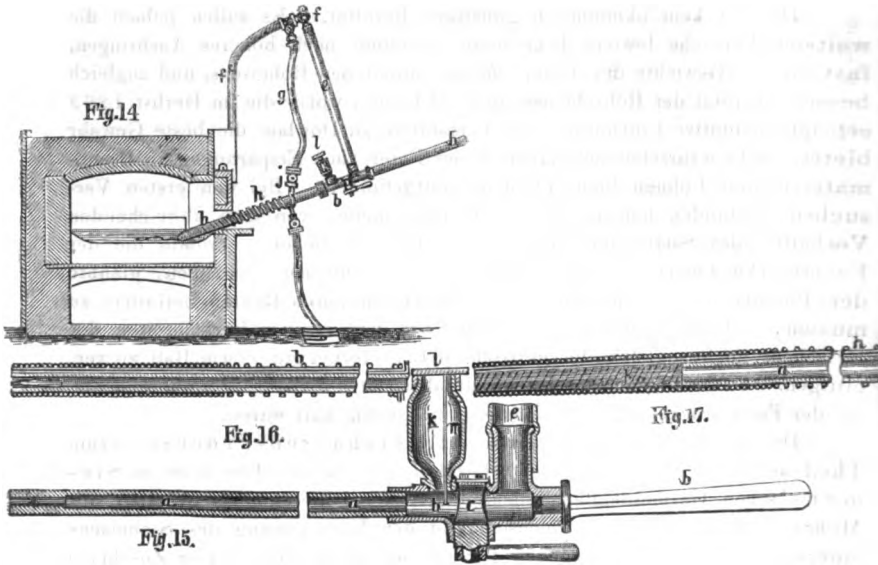
Dies ist kein ökonomisch günstiges Resultat. Es sollen jedoch die weiteren Versuche bessere Ergebnisse, nämlich noch höheres Ausbringen, fast bis zum Gewichte des in der Charge enthaltenen Roheisens, und zugleich bessere Qualität der Rohschienen geliefert haben, wofür die im Herbst 1869 erfolgte definitive Einführung des Verfahrens zu Dowlais die beste Gewähr bietet. Sehr wahrscheinlich haben in der Folge auch Ersparungen an Brennmaterial und Löhnen beim Puddeln stattgefunden. Bei den ersten Versuchen verstanden namentlich die Arbeiter nicht, von dem abweichenden Verhalten des Satzes im Puddelofen Nutzen zu ziehen. Sobald die der Feuerbrücke zunächst liegenden Masseln einzuschmelzen begannen, glaubte der Puddler das gleichzeitig eintretende Garen durch Rühren befördern zu müssen, und sah sich dann genöthigt, bei dem raschen Fortschreiten des Frischens auch sogleich die gefrischten Eisenkörner zu einem Ball zu vereinigen. So hatte der Puddler bereits den ersten Ball fertig, während die an der Fuchsbrücke liegenden Masseln noch völlig kalt waren.

Da das ökonomische Resultat des Ellershausen-Processes zum Theil auf denselben Bedingungen beruht, wie das des Frischens im Siemens'schen Gaspuddelofen, nämlich auf der Differenz des Werthes des Mehrausbringens aus dem Roheisen und der Verbesserung des Stabeisens einerseits und der Mehrausgaben für grössere Quantitäten reiner Zuschläge andererseits, so würden Versuche zur Vergleichung beider Methoden von grossem Interesse sein. Dieselben würden erst darüber entscheiden lassen, ob etwa der Ellershausen-Process mehr für geringe Roheisensorten, der Siemens'sche Gaspuddelofen mehr für reine Roheisensorten geeignet ist. Es ist indessen durchaus nicht ausgeschlossen, dass mit den Vortheilen des Ellershausen'schen Mischverfahrens diejenigen der Siemens'schen Gasfeuerung verbunden werden. Die Einführung des Ellershausen-Processes auf den rheinisch-westphälischen Hütten wird, sagt der Verf., gewiss nicht lange auf sich warten lassen. Hierbei wird es vor Allem darauf ankommen, ein geeignetes Eisenerz zur Mischung mit dem Roheisen auszuwählen. Da genannte Provinzen weder nennenswerthe Magneteisensteinvorkommen, noch so ausgezeichneten Hämatit, wie den cumberländischen, besitzen, so würden nach der Meinung Nasse's Versuche mit Spatheisenstein, nach vorherigem Calciniren desselben, und nicht zu quarzreicher

aus Spatheisenstein entstandenen Eisenglanz, vielleicht auch mit den besten Sorten nassauischen Rotheisensteins anzustellen sein.

A. Ponsard<sup>1)</sup> (in Paris) construirte einen röhrenförmigen Rührer für den Puddelprocess. Dieser Rührer besteht (Fig. 14—17) aus einem eisernen Rohr *a*, verbunden mit einem Rohr *b*, welches mit einem Hahn *c* versehen ist, und an welchem der Stiel *d* sitzt. Das Rohr *b* steht durch eine biegsame Röhre *e* mit einem Windrohr *f* in Verbindung, welches von der Stütze *f'* getragen wird und vor mehreren Oefen hin laufen kann. Die Röhre *e* ist entweder von Metall und gegliedert, oder sie besteht aus Kautschuk, Leder oder einem festen, mit Kautschuk gedichteten Gewebe.

Fig. 14, 15, 16 und 17.



Sie ist so angebracht, dass der Rührer mit seinem hinteren Ende an ihr hängt, wodurch dem Puddler seine Arbeit erleichtert wird. Damit der Rührer nicht durch die Hitze beschädigt werde, wird er durch Wasser gekühlt. Das dazu erforderliche Wasser wird durch die biegsame Röhre *g* aus einem höher stehenden Behälter herbeigeführt. Aus dieser Röhre fliesst es in eine eiserne Röhre *h*, welche, wie Fig. 14 zeigt, sich in gerader Richtung bis zum vorderen Ende des Rohres *a* hinzieht, dann in Spiralwindungen, welche dieses Rohr umgeben, nach ihrem Ausgangspunkte zurückkehrt und hier mit der biegsamen Röhre *i* in Verbindung steht, welche das heiss gewordene Wasser

1) A. Ponsard, *Mechanic's Magazine* 1870 Septbr. p. 188; *Dingl. Journ.* CXCVIII p. 302; *Polyt. Centralbl.* 1870 p. 1617; *Berichte der deutschen chem. Gesellschaft* 1870 p. 838.

wegleitet. Durch einen Hahn *j* kann der Arbeiter den Wasserzufluss reguliren. Statt die Röhre *h* bis zum Ende des Rührers um das Rohr *a* herum zu legen, kann man auch dieses Rohr kürzer machen, und das Ende des Rührers bloß aus den Windungen der Röhre *h* bestehen lassen, welche in diesem Falle zusammengelöthet und geschweisst werden, so dass aus ihnen ein festes Rohr entsteht, welches die Fortsetzung des Rohres *a* bildet; diese Anordnung ist durch Fig. 15 dargestellt. Nachdem der Arbeiter das Roheisen auf dem Herde des Ofens eingeschmolzen hat, fasst er den Rührer bei dem Stiele *d* an, taucht ihn, nachdem er die Hähne *c* und *j* geöffnet hat, in das Eisen, und führt ihn darin herum, so dass die durch den Rührer in das Eisen eintretende Luft auf alle Theile desselben wirkt, und das Eisen dadurch gefeint wird. Diese Behandlung wird je nach Umständen, und zwar besonders je nachdem man Puddelstahl oder Schmiedeeisen erzeugen will, kürzere oder längere Zeit fortgesetzt. Dieses Verfahren, bei hoher Temperatur zu puddeln, gestattet, den Stahl in Formen abzusteichen, statt dass man ihn bei dem gewöhnlichen Verfahren in Form von Luppen aus dem Ofen heraus nimmt. Ist das zu verarbeitende Roheisen rein, so bildet man den Herd aus kieseligem Material; enthält es aber erheblich Phosphor, so operirt man am besten auf einem Herde aus Magnesia oder aus durch Kalk zusammengeballter Kohle, weil ein solcher von den basischen Stoffen, welche das Verpuddeln solchen Roheisens erfordert, weniger angegriffen wird.

Dieses Puddelverfahren kann bei reinem Roheisen mit Leichtigkeit ausgeführt werden und liefert mit demselben gute Resultate. Den grössten Vortheil gewährt aber nach Ponsard die Anwendung desselben bei dem ordinären, phosphorhaltigen Roheisensorten. Man hat diese durch Zuschläge, wie rohen Weinstein, kohlen-saures Alkali, Natronsalpeter, Kochsalz, unterchlorigsaure Salze u. s. w., zu reinigen gesucht; solche Zuschläge sind aber bei dem gewöhnlichen Verfahren wenig wirksam, weil sie nicht mit allen Theilen des Metalles in Berührung kommen, sondern ihre Wirkung sich mehr oder weniger auf die Oberfläche beschränkt. Mittelst des röhrenförmigen Rührers kann man sie nun aber in wirksamerer Weise anwenden, indem man sie mit der Luft in feinen Strahlen in und durch das geschmolzene Roheisen treibt. An dem Rohre *b* des Rührers ist zu diesem Zwecke eine aus Eisenblech verfertigte Büchse *k* angebracht, welche durch einen Deckel *l* dicht verschlossen werden kann. Diese Büchse, in welche die zur Reinigung des Eisens bestimmte Substanz im trockenen, pulverförmigen Zustande gebracht wird, hat unten eine nur  $\frac{1}{8}$  Zoll weite Oeffnung, durch welche die Substanz in das Rohr *b* fällt, um sodann durch den Luftstrom in das geschmolzene Eisen getrieben zu werden. Zur Ausgleichung des Luftdruckes in *k* und *b* ist die Röhre *m* angebracht, welche an beiden Enden offen ist. Wenn schwefel- oder phosphorhaltiges Roheisen verarbeitet wird, ist es gut, die den Schwefel oder Phosphor enthaltende Schlacke zu entfernen und durch Schlacke, welche frei von diesen Verunreinigungen ist, zu ersetzen. Zu diesem Zwecke werden auf die so eben beschriebene Weise Manganoxyde oder titanhaltiges Eisenerz in das geschmolzene Metall eingeblasen. Auf diese Weise kann man nach Ponsard den ganzen Phosphorgehalt des Roh-

eisens entfernen und aus dem unreinsten Material ein reines Schmiedeeisen gewinnen. Durch Anwendung des beschriebenen Apparates soll nicht nur dem Puddler seine Arbeit wesentlich erleichtert, sondern auch der Puddelprocess erheblich abgekürzt, und dadurch an Zeit und Brennmaterial gespart werden. Die beschriebene Art der Wasserkühlung kann man auch bei Düsen anwenden, und dadurch ermöglichen, dass dieselben ohne Beschädigung mehr oder weniger weit in den Ofen hinein geführt werden können.

Kosmann<sup>1)</sup> (in Bonn) veröffentlichte eine längere Abhandlung über das Puddeln in gewöhnlichen Puddelöfen und in solchen mit Siemens'schen Gasregeneratoren. Nach einer geschichtlichen Einleitung wird in derselben zunächst auf die Construction und den Betrieb der Generatoren und der Gasleitung, dann der Regenerativöfen selbst eingegangen, und zuletzt auf Grund von Beobachtungen auf dem Eisenhüttenwerke von François de Wendel u. Comp. in Deutsch-Lothringen eine Parallele zwischen den beiden Arten von Puddelöfen gezogen.

*α) Wärmeverluste bei der Vergasung.* Durch die Vergasung eines festen Brennmaterials entstehen auf zweifache Weise Wärmeverluste, nämlich einmal dadurch, dass die bei der Umwandlung des Kohlenstoffes in Kohlenoxyd erzeugte Wärme zum Theil zur Destillation der Kohlenwasserstoffe und des Wassergehaltes des Brennmaterials dient, und dann dadurch, dass die Gase abgekühlt werden müssen, damit die theerbildenden Verbindungen condensirt werden. Nach K r a n s<sup>2)</sup> berechnete sich beispielsweise bei einer 84,38 Proc. Kohlenstoff und 6,168 Proc. Wasserstoff enthaltenden Steinkohle die Menge der durch die Umwandlung von Kohlenstoff in Kohlenoxydgas und Kohlen-säure verlorenen Hitze zu 31,71 Proc., ein Uebelstand, welcher der Siemens'schen Regenerativ-Feuerung zum Nachtheil gereicht. Man hat denselben dadurch möglichst zu vermindern gesucht, dass man den Generator ohne längere Zwischenleitung direct mit dem Arbeitsofen verbaut, damit die Gase möglichst heiss in letzteren gelangen. Da dieses Verfahren bei der Siemens'schen Construction der Wechselklappen nicht möglich sein würde, so ist, z. B. von P ü t s c h<sup>3)</sup>, eine Wechselklappe anderer Construction hergestellt worden, welche durch die Einwirkung der hohen Temperatur nicht leidet.

*β) Effect der Regeneratoren.* Was den Heizeffect der Gase vor und nach ihrer Erhitzung in den Regeneratoren betrifft, so erhitzen sich dieselben nach K r a n s von 1728°, ihrer Verbrennungstemperatur (bei 20 Proc. Luftüberschuss), bei einer Temperatur des Regenerators von 922 bis 1016° in diesem auf 3023 bis 3156°. Der Heizeffect der Gase vertheilt sich in der Weise, dass

---

1) Kosmann, Zeitschrift für das Berg-, Hütten- u. Salinenwesen in dem preuss. Staate 1870 p. 145—162; im Auszuge Grimm's Berg- u. hüttenm. Jahrbuch XIX p. 341; Polyt. Centralbl. 1871 p. 308; Berg- u. hüttenm. Zeit. 1871 p. 31.

2) K r a n s, Etude sur le four à gaz de Mr. Siemens, Bruxelles 1869.

3) Jahresbericht 1866 p. 437.

	Procent.	Procent.
auf den Heizverlust durch die Esse . . . . .	11,31	} 23,86
" die Erhitzung des Eisens (bei 1600° Schweißhitze) . . . . .	12,55	
" die im Ofen bleibende Hitze und für die Transmission der Ofenwände . . . . .	15,48	
	60,66	} 76,14

kommen, wonach vom Heizeffekte der Gase 76,14 Proc. ausgenutzt werden und 23,86 Proc. verloren gehen. Rechnet man zu letzterem Verlust den im Generator erhaltenen von 31,71 Proc., so ergibt sich ein Nutzeffect der Steinkohlen von nur 52 Proc. und ein Verlust von 48 Proc. Letzterer mahnt, die Gase möglichst heiss und mit schweren Kohlenwasserstoffen beladen in die Regeneratoren einzuführen, wobei eine Verstopfung der Ziegelkanäle nicht zu fürchten ist, weil der ausgeschiedene Kohlenstoff mit dem mitgeführten Wasserstoff neue Verbindungen eingeht, welche im Ofen vollständig verbrennen. Den in den Kanälen sich absetzenden Theer brennt man etwa alle 3 Tage aus.

y) *Construction der Regeneratoren.* Bei neueren Constructionen wird der Zutritt des Gases und der Luft zu den Regeneratoren zunächst durch ein Tellerventil und weiterhin durch eine Wechselklappe nach Art eines Vierweg-Lahns geregelt, welche letztere jetzt immer eine horizontale Drehungsaxe hat. Die Wechselklappen oder Ventile in den mit heissen Gasen arbeitenden Ofen bestehen in einer cylindrischen Glocke, welche in einen Wasserverschluss taucht. Jeder Ofen hat vier Regeneratoren, von denen je zwei zu einem Systeme für die gleichzeitige Erhitzung von Gas und Verbrennungsluft combinirt sind, in Bezug auf die Stellung des Arbeitsofens symmetrisch gruppiert. Die Regeneratoren liegen entweder unter oder zur Seite der Ofen. Im ersteren Falle veranlassen sie zwar eine tiefere Fundamentirung und einen kostspieligen Unterbau; aber die Transmission der Hitze ist weit geringer. Die seitlichen Regeneratoren dagegen sind zwar billiger, auch einfacher in der Construction, in jeder Lage anwendbar und mit leichteren Seitenmauern herzustellen; aber sie nehmen zu viel Platz ein und machen den Ofen und die Hilfsapparate (Walzwerk, Dampfhammer) weniger zugänglich. Die Stellung der Regeneratoren influirt auf die gegenseitige Lage des Luft- und des Gasgenerators, die Construction der Ausströmungsöffnungen der Regeneratoren und der Mündung derselben in den Ofen, des Fuchses. Während bei der Siemens'schen Construction von den vier Regenerator-Kammern die beiden inneren zur Erhitzung der Luft, die beiden äusseren zur Erhitzung des Gases dienen, liegt bei anderen Constructionen der Luftgenerator an der äusseren Seite des Ofens, und die Luft steigt, vom Herde aus betrachtet, hinter dem Gase empor. Auch variirt danach die Art und Weise der Mischung der Gase. Der Austritt der verbrannten Gase aus den Regeneratoren wird, nachdem sie die Wechselklappen passirt haben, durch einen Schieber in dem zur Esse führenden Kanal regulirt. Die Esse soll nur die Gase abführen und nicht saugend wirken, damit keine kalte Luft durch zufällige Undichtigkeiten eindringt.

δ) *Puddelofen - Betrieb.* Bei vergleichenden Versuchen ergab sich, dass die in den gewöhnlichen Puddelöfen sich rasch vollziehende Verarbeitung der

Charge in den Regeneratoröfen verzögert, und zugleich der Qualität des Schmiedeeisens Eintrag gethan wurde. Da ohne Zweifel im Verlaufe des Processes die stärkste Oxydation in der Periode des Steigens, kurz bevor das Eisen zusammenzugehen anfängt, stattfindet, und dabei die Schlacken besonders wirksam sind, so wurden in dieser Periode Proben von letzteren aus beiderlei Oefen genommen und analysirt, damit man daraus Schlüsse auf das abweichende Verhalten basire. Es enthielt die Schlacke vom

	gewöhnlichen Ofen:	Regenerativofen:
SiO <sub>2</sub>	11,98	15,86
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,11	1,18
FeO	68,69	66,33
MnO	1,00	0,92
CaO	1,79	2,51
MgO	0,24	0,92
NaO,KO	2,13	0,72
PO <sub>3</sub>	14,43	14,28
S	0,24	0,28
	101,61	102,50

oder nach Zusammenstellung der zusammengehörigen Bestandtheile:

	I		II	
	Gewöhnlicher Ofen.		Regenerativofen.	
Fe	0,42	0,66 FeS	0,94	0,78 FeS
S	0,24		0,29	
Fe	6,64	8,84 Fe <sub>4</sub> P	5,87	7,49 Fe <sub>4</sub> P
P	1,84		1,62	
FeO	5,88	18,95 Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	—	11,81 Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13,07		11,81	
FeO	14,52	25,73 (Fe <sub>3</sub> , Mn <sub>3</sub> ) PO <sub>3</sub>	15,21	26,74 (Fe <sub>3</sub> , Mn <sub>3</sub> ) PO <sub>3</sub>
MnO	1,00		0,92	
PO <sub>3</sub>	10,21		10,61	
		Sauerstoff		Sauerstoff
SiO <sub>2</sub>	11,98	6,39	15,38	8,19
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,11	0,51	1,18	0,55
FeO	27,46	6,10	32,32	7,18
CaO	1,79	0,51	2,51	0,71
MgO	0,24	0,09	0,92	0,36
NaO,KO	2,13	0,43	0,72	0,18
	98,53	7,64	99,85	8,98

Diese Analysen ergeben nachstehende hauptsächliche Abweichungen:

a) Die Schlacke I entspricht einem  $\frac{5}{12}$ -Silicat = Fe<sub>12</sub>Si<sub>5</sub>O<sub>22</sub> bei 4,16 spec. Gewicht, Nr. II einem Halbsilicat Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> (für die Constitution der Frischschlacken normal) bei 4,35 spec. Gewicht.

b) Die Schlacke I enthält 18,95 Proc. Eisenoxyduloxyd, Nr. II nur 11,81 Proc. Eisenoxyd.

Der Gehalt der Schlacken an Schwefeleisen, Phosphoreisen und Eisen-Mangan-Phosphat ist ein sehr gleichmässiger. Die Abscheidung dieser Verbindungen dürfte also in der ersten Periode des Puddelprocesses sich in gleicher Weise vollziehen und im ferneren Verlaufe von den stattfindenden Reaktionen nicht weiter influirt werden.

Der Einfluss dieser verschieden zusammengesetzten Schlacken in den beiden ersten Perioden des Puddelprocesses dürfte folgender sein:

a) In der ersten Periode des Puddelns werden nach den bisherigen Erfahrungen während des Einschmelzens des Roheisens Silicium, Mangan, Schwefel und Phosphor abgeschieden, und zwar letztere zum Theil als Sulfide und Phosphorete, welche wegen ihres specifischen Gewichtes als schlackenartige Bestandtheile auftreten. Der grösste Theil des Phosphors, sowie Silicium und Mangan oxydiren sich auf Kosten einer äquivalenten Menge Eisenoxydul der Schlacke, und das reducirte Eisen geht in's Roheisen. Damit jede Oxydation des Eisens selbst verhütet werde, muss die Flamme reducierend wirken, und für eine solche Wirkung ist der Gasofen an seinem Platze.

b) In der zweiten Periode des Puddelns, nach Abscheidung des Siliciums, soll der Kohlenstoff durch die an Eisenoxyd oder Eisenoxyduloxyd reiche Schlacke verbrannt werden, indem letzteres die Eigenschaft hat, sich abwechselnd durch den Kohlenstoff zu reduciren und dann durch den Zutritt der Luft wieder zu oxydiren, um den aufgenommenen Sauerstoff unter Entwicklung von Kohlenoxydgas und Steigen des Bades von Neuem wieder an den Kohlenstoff abzugeben. Je mehr man die Verbrennung des Kohlenstoffes, wobei das Eisenoxyd reducirt wird, beschleunigen will, desto kräftiger muss die Oxydation durch die Flamme oder desto grösser die Quantität von Eisenoxydul sein, um eine erneuerte Oxydation der Schlacke zu bewirken. Nach den Analysen von Drassdo<sup>1)</sup> und List<sup>2)</sup> ist beim Beginn der Gare der Eisenoxydgehalt zurückgegangen, der Oxydulgehalt hat aber zugenommen, in welcher Zeit die Hitze im Ofen am grössten, die Schlacke höher silicirt und zur Verschlackung von Eisen weniger disponirt ist. Nach den Angaben von Liebermeister<sup>3)</sup> ist auf die Schnelligkeit der Verbrennung des Kohlenstoffes die Höhe der Temperatur von wesentlichem Einfluss. Steigt diese über eine gewisse Grenze, so nimmt die Verwandtschaft des Eisens zum Kohlenstoff zu, und letzterer verbrennt weit schwieriger (Unterschied zwischen Stabeisen- und Stahlpuddeln). Wie Urbin<sup>4)</sup> erwähnt, hat auch die Flüssigkeit der Schlacke einen wesentlichen Einfluss auf die Beschleunigung der Entkohlung, und zwar wirkt die Schlacke um so weniger entkohlend, je flüssiger sie wird, und je mehr dies der Fall ist, um so weniger Eisenoxyd enthält sie.

Diese Daten in Verbindung mit der verschiedenen Zusammensetzung der Schlacken geben eine Erklärung der Erscheinung, dass der Regenerativ-Puddelofen langsamer arbeitet als der gewöhnliche Puddelofen. Während die Schlacke Nr. I bei niedrigerer Silicirung eine gewisse Menge freies Eisenoxydul neben Oxyd enthält, und hier die Oxydation des Kohlenstoffes bei einer vermehrten Verschlackung befördert wird, kann in der Schlacke II an

1) Jahresbericht 1863 p. 71.

2) Jahresbericht 1859 p. 39; 1860 p. 42; 1863 p. 87.

3) Jahresbericht 1865 p. 98.

4) Jahresbericht 1867 p. 63.



derselben Menge freien Eisenoxydes die Reduktion durch den Kohlenstoff und dann die Oxydation durch die Luft sich wegen der inneren Gestalt des Ofens und des specifischen Wesens der Gasfeuerung nur langsamer vollziehen. Indem sich nämlich beim Aufkochen der Schlacke deren Oberfläche dem Niveau der Feuerbrücke nähert, versperrt das nicht mehr zu dem früheren Niveau herabwirbelnde Gas mehr als vorher den Zutritt der Luft, und da dasselbe stets mit einer gewissen Pressung in den Ofen tritt, so hält die aus dem Arbeitsloch in der Ofenthür Herausschlagende Flamme die Zuströmung kalter Luft zurück. Es verschwindet die dem Puddler bekannte, in der Rührperiode bei gutem Verlauf des Processes stattfindende bläulich weisse, das Arbeitsloch umspielende Flamme. Da die Strengflüssigkeit der Schlacken mit ihrem Silicierungsgrade zunimmt, so muss die Schlacke II strengflüssiger sein als die Schlacke I. In Folge dessen entsteht eine das Frischen verlangsamende zu hohe Temperatur im Ofen, um sie zu schmelzen, und sie wird bei der höheren Temperatur auch flüssiger. Dazu trägt noch besonders ihr grösserer Gehalt an Eisenoxydulsilicat bei. Während danach die Schlacke Nr. I einen regelmässigen Verlauf des Puddelns von weissem Roheisen zulässt, muss bei Nr. II die Temperatur des Ofens zu hoch geführt werden. Versucht man nun, die Temperatur im Regenerativofen durch Beschränkung des Gaszutrittes zu erniedrigen, so erreicht man den Zweck nicht oder nicht vollständig, da es bei den vorhandenen Ofendimensionen ein Minimum von Gas giebt, welches zur hinreichenden Erwärmung des Ofens und zur Flüssighaltung des Schlacken- und des Metallbades vorhanden sein muss. Zur Abstellung des Uebelstandes ist es deshalb erforderlich, entweder den Herd des Ofens zu vergrössern, um die entwickelte Hitze durch Vertheilung auf eine grössere Fläche herabzustimmen, oder die Ausströmungsöffnungen des Gases zu verkleinern und dadurch ein anderes Mischungsverhältniss von Luft und Gas zu erzielen. Wegen des geringeren specifischen Gewichtes des Silicates, der eigentlichen Schlacke, bleibt das Eisenphosphoret bei seinem höheren spec. Gewichte von etwa 5,74 mehr in der Umgebung des Stabeisens, wird von diesem ausgesogen und lässt sich unter dem Hammer nicht mehr entfernen.

Nach der Zeitschrift des Vereins deutscher Ingenieure<sup>1)</sup> ist der Gang der Regenerativ-Schweisöfen auf den Wendel-schen Werken brillant, dagegen lässt der der Puddelöfen zu wünschen übrig. In ähnlicher Weise ist man in England bei solchen Oefen auf Schwierigkeiten gestossen. Jedoch hofft man, dass weitere Erfahrungen mit der Zeit bessere Resultate ergeben; vielleicht müssen aber die Verhältnisse dieser Oefen wesentlich verändert werden. Nach F. Kupelwieser lassen sich die Siemensöfen unbedingt anwenden: a) bei Processen, welche eine sehr hohe Temperatur erfordern, oder wo ein billiger und schlechter Brennstoff, welcher selbst die gewöhnlichsten im Hüttenwesen erforderlichen Temperaturen hervorzubringen nicht im Stande ist, benutzt werden kann; b) in allen Fällen, wo es sich um eine genaue Einhaltung der Temperatur oder einer bestimmten Beschaffenheit der Flamme handelt, worin ein grosser Werth dieses Ofens liegt; c) wo eine

andere Betriebskraft, z. B. Wasser oder selbst Dampf, durch die Ueberhitze anderer Oefen erzeugt, in hinreichender Menge vorhanden ist, weil sich dann durch Anwendung der Siemensöfen etwa 50 Proc. an Brennmaterial beim Puddeln und Schweißen ersparen lassen. Dagegen wird die zweckmässige Anwendbarkeit der Siemensöfen bei gutem Brennmaterial dann fraglich, wenn Dampf zum Betriebe der Motoren erforderlich ist, indem bei Anwendung der Siemensöfen die Dampferzeugung durch die Ueberhitze selbstverständlich ganz wegfällt, und somit der ganze Dampfverbrauch durch separate Feuerung zu erzeugen ist. Da der Gewinn an Brennmaterial bei Ausnutzung der Ueberhitze zur Erzeugung des Dampfes bei guter Anordnung per Ofenschicht nahezu ebensoviel ausmacht, als sich durch die Einrichtung von Siemensöfen ersparen lässt, so sind bei der Calculation des Gewinnes nachstehende Punkte zu berücksichtigen: dem Siemensofen fallen grössere Anlage-, auch grössere Unterhaltungskosten zur Last, während ihm die Preisdifferenz zwischen dem guten, kostspieligen Brennstoff, welcher zum Puddeln und Schweißen verwendet wird, und dem minder werthvollen Kohlenklein, welches zur Kesselheizung verwendbar erscheint, zu Gute kommt. Ferner ist den Siemensöfen noch zu Gunsten der geringe Abbrand, somit ein geringerer Procentsatz an Abfall und Ausschuss. —

Auf einem Schienenwalzwerk in Cincinnati werden nach G. Klüpfel<sup>1)</sup> seit etwa 1½ Jahren erfolgreiche Versuche mit Dampfpuddelöfen gemacht, d. h. mit solchen Oefen, deren Herd durch einen Cylinder ersetzt ist, welcher während der Kochperiode durch eine kleine Dampfmaschine in Rotation versetzt wird. Ein solcher Puddelofen besteht aus vier getrennten Theilen. Der Feuerraum ist wie bei gewöhnlichen Oefen gebaut und mit Unter- und Oberwind versehen. Der Herd besteht aus einem Cylinder von starkem Blech, mit Puddelschlacke ausgeschlagen, an beiden Enden mit gusseisernen Ringen versehen, in welche aussen eine breite Nuth eingedreht ist, mittelst welcher der Cylinder auf vier gusseisernen Rollen ruht, die sich in auf der Hüttensohle befestigten Lagern drehen. Auf dem Blechcylinder selbst, von der Mitte mehr gegen die Seite des Feuerraumes hin, ist ein gusseiserner Zahnkranz befestigt, der nach unten in ein kleines Zahnrad eingreift, welches von einer kleinen aufrechten zweicylindrigen Dampfmaschine bewegt wird. Der Cylinder ist 6 Fuss lang und hat 4 Fuss Durchmesser. An das dem Feuerraum entgegengesetzte Ende des Drehecyinders schliesst sich ein gusseisernes Winkelstück an, welches den Ofen mit dem Blechschornsteine verbindet. Dieser auf vier gusseisernen Säulen ruhende Schornstein steht etwas seitwärts, damit das genannte Winkelstück, welches auf einer Rollbahn aufgehängt ist, bequem seitwärts geschoben werden kann, wonach dann die Oeffnung des Cylinders zugleich als Ofenthüre zum Einbringen des Roheisens und Ausheben der Luppen dient. In dem genannten Fuchsstücke ist ein 4 Zoll weites und 4 Zoll hohes Loch, welches stets offen bleibt und als Arbeits- und Guckloch dient. Der Drehecyylinder ist mit einem zweiten Blechmantel um-

geben und wird während der Arbeit fortwährend mit zwei starken Wasserstrahlen gekühlt. Im Ganzen soll ein solcher Ofen ebensoviel Kohle brauchen wie ein mit Ober- und Unterwind versehener gewöhnlicher Puddelofen des Walzwerkes, dabei aber doppelt so viel Eisen als jener liefern. Dies mag nun wol übertrieben sein, aber jedenfalls bleibt es richtig, dass der Ofen seinen Zweck sehr vollständig erfüllt, indem er die Arbeit des Rührens vollständig unnöthig macht und zugleich Zeit erspart. —

Im Jahre 1871 hat der bekannte Eisenhüttenmann Henderson ein höchst einfaches und wenig kostspieliges Verfahren erfunden, durch welches aus dem Roheisen nebst dem Silicium der grösste Theil des Phosphors ohne Verlust an Eisen rasch abgeschieden werden kann. Da dieses (in den Vereinigten Staaten patentirte) Verfahren so einfach und ohne viele Kosten ausführbar ist, so dünkt dasselbe P. Tunner<sup>1)</sup> eines Versuches werth, und er giebt zu dem Ende hiermit eine Notiz davon. Die dabei wirksamen Reagentien sind Fluor und Sauerstoff. Ersteres wird am besten aus Flussspath, letzterer aus reinen, reichen Eisenerzen dadurch erlangt, dass diese beiden Mineralien fein gepulvert und innigst gemengt in einer Lage über den Boden der gusseisernen Schalen gebettet werden, in welche das Roheisen aus dem Hohofen abgestochen wird. Durch die Hitze des darüber laufenden Eisens und die hierbei thätig werdenden chemischen Verwandtschaften soll die Abscheidung des Siliciums und des Phosphors unter Aufkochen in Dampfform erfolgen, und die ganze Reaktion soll in ungefähr 5 Minuten beendet sein. Das Verhältniss, in welchem die gepulverten und durch ein Drahtsieb von mindestens 400 Maschen per Quadratzoll passirten, innigst gemengten Reagentien zur Anwendung gebracht werden, wird mit 1 Gewichtstheil Flussspath gegen 2 Theile Eisenerz (Rotheisenstein oder gerösteten Spatheisenstein) angegeben, und das Gemenge soll eine  $1\frac{1}{4}$  bis  $\frac{3}{8}$  Zoll dicke Lage über dem Boden der Gusschalen bilden, während das darüber geleitete Roheisenquantum schliesslich eine Platte von beiläufig 1 Zoll Stärke erreicht. Gewöhnliches Koks-Roheisen, welches in der Nähe von Pittsburg aus einer Gattirung von Hämatit-Erzen (Brauneisenstein) und Walzhütten-Schlacke erblasen und nach diesem Verfahren behandelt worden war, wurde sodann verpuddelt und mit einer Schweisshitze zu Mercantil-Eisen ausgewalzt. Ein Chemiker der genannten Stadt hat das Roheisen vor und nach dieser Reinigung, sowie das schliesslich daraus erhaltene Stabeisen untersucht und folgende Resultate erhalten:

	Das Kokeroheisen vom Hohofen	Das raffinierte Roheisen	Das erhaltene Stabeisen
Gebundener Kohlenstoff	0,2040	0,3613	nicht bestimmt
Graphit . . . . .	2,7685	2,5066	" "
Silicium . . . . .	2,3096	Nichts	Nichts
Schlacke (eingemengt) .	0,3623	0,2983	nicht bestimmt
Phosphor . . . . .	0,4196	0,1029	0,0087
Schwefel . . . . .	0,1298	0,1296	0,0438

1) P. Tunner, Oesterreich. Zeitschrift f. Berg- u. Hüttenwesen 1871 Nr. 15; Berggeist 1871 Nr. 87 p. 232; Berg- u. Hüttenm. Zeit. 1871 p. 239; Dingl. Journ. CC p. 210; Chem. Centralbl. 1871 p. 344; Polyt. Centralbl. 1871 p. 594.

Der Verf. kann zwar für den Erfolg des Henderson'schen Verfahrens nicht einstehen, empfiehlt aber den Eisenhütten, Versuche mit demselben anzustellen.

Ueber den *vorstehenden Process* (Reinigen des Roheisens zum Zwecke des Puddelns nach dem Verfahren von Henderson) sind seitdem mehrere Mittheilungen in die Oeffentlichkeit gelangt<sup>1)</sup>. Es unterliegt wol keinem Zweifel, dass dieser Process das Reinigen oder Feinen des Roheisens in einer wirksameren und wohlfeileren Art als der englische Feineisenherd-Process oder der deutsche Flammofen-Process unterstützt. Er ist sehr einfach, erfordert kein Brennmaterial, keine Arbeit und keinen theuern Apparat; auch findet dabei kein Verlust an Eisen statt, da die Unreinigkeiten verflüchtigt werden. Die Kosten des Feinens betragen nur den 20. Theil von denen, die der englische und der deutsche Process veranlasst und die Wirkung desselben ist vollständiger als bei diesen Systemen. Die angewandten Reagentien sind Fluor und Sauerstoff in Vereinigung. Flussspath und reines reiches Eisenerz sind die passendsten und wohlfeilsten Substanzen zur Beschaffung dieser Reagentien, sie werden fein gepulvert, gut gemischt und wirken von unten auf das geschmolzene Roheisen. Die wohlfeilste Art der Ausführung dieses Processes besteht darin, dass die Gussformen, in welche das Roheisen der Hohöfen beim Abstich läuft, mit einer dünnen Lage der obigen Mischung versehen werden. Wenn das aus dem Hohofen abgestochene Roheisen in diese so vorbereiteten Formen fliesst, veranlasst die Hitze des flüssigen Eisens, dass sich Fluor und Sauerstoff verflüchtigen und durch die Verwandtschaft dieser Substanzen zum Silicium und zum Phosphor werden diese Unreinigkeiten ebenfalls in Dampfform entfernt. Die Wirkung in den Gussformen ist ähnlich derjenigen des Aufkochens beim Puddelprocess und dauert etwa 5 Minuten. Das Metall ist während dieser Periode mit Flammenstrahlen und Rauch bedeckt. Das erfolgte Metall ist in Bezug auf Silicium und Phosphor so rein wie geschmeidiges Eisen. Es ist vorzuziehen Eisenerze zur Roheisen-Erzeugung zu benutzen, die den möglichst grössten Sauerstoffgehalt und den mindesten Silicium- und Phosphorgehalt haben. Diese Bedingungen sind sowohl in dem gewaschenen Eisensand, als auch in dem rothen Hämatit von Cumberland und Lancashire verwirklicht. Beim Gebrauch der Hämatiterze sind die Sorten vorzuziehen, die am leichtesten zu zerreiben; hierzu dienen am besten Kollermühlen. Der Flussspath und das zerkleinte Erz müssen durch ein Sieb geworfen werden, bei dem nicht weniger als 400 Maschen auf den Quadratzoll gehen und dann sind dieselben im Verhältniss von 1 Th. Flussspath zu 2 Th. Eisenerz dem Gewichte nach so vollkommen zu mischen, dass die Mischung durch und durch wie eine Substanz erscheint, welche nun in  $\frac{1}{4}$  bis  $\frac{3}{8}$  Zoll Dicke auf die Gusschalen ausgebreitet wird; hiernach lässt man das Roheisen in dieselben laufen, so dass sich 1 Zoll dicke Platten bilden.

1) The engineering and mining Journal 1871 Vol. XI Nr. 8; Berichte der deutschen chem. Gesellsch. 1871 p. 424; Berg- u. hüttenm. Zeit. 1871 p. 248, 257; Dingl. Journ. CCI p. 240; Deutsche Industriezeit. 1871 p. 198, 202, 218.

Bei Vergleichung der Analysen des auf die neue Art gereinigten Metalls mit dem aus dem Feinirflamofen hat sich ergeben, dass sie analog sind, ausgenommen, dass das letztere weder Silicate noch Graphit enthält. Das gefeinte Metall des Gusschalen-Processes spart das Brennmaterial und die Zeit, welche bei der Feinarbeit im Flammofen erforderlich ist und kürzt die zur Herstellung von Stahl und geschmeidigem Eisen nothwendige Zeit durch diesen Process um volle 40 Minuten ab. Wenn das gefeinte Metall dieses Processes zur Verwendung kommt, können 2 Arbeiter fünf gewöhnliche Puddelöfen bedienen, um Stahl zu machen, und sechs Oefen, um geschmeidiges Eisen darzustellen, da die einzige Arbeit darin besteht, Balls zu machen und sie aus den Oefen zu entfernen. Wenn hochgekohelter Stahl producirt wird, ist das Ballen nicht erforderlich, da das Metall flüssig genug bleibt, um aus den Oefen in die Eingussformen zu fließen. Die Oekonomie dieses Processes besteht in der Ersparung der Arbeit von 8 Werkleuten, wenn Stahl, und noch zwei mehr, wenn geschmeidiges Eisen gemacht wird, und in der überwiegend ausgezeichneten Qualität des Produktes im Vergleich zu dem, welches beim Puddeln des gewöhnlichen Feinmetalls erfolgt. Die Zeit, welche zur Umwandlung des Feinmetalls in Stahl oder in geschmeidiges Eisen bei diesem Prozesse erforderlich wird, abgesehen vom Puddeln, ist fast nur dieselbe, die das gewöhnliche Puddel-Roheisen in Anspruch nimmt.

Gewöhnlich wird das zum Hendersonprocesse verwendete Koksroheisen nahe bei Pittsburg aus Hämatiterz mit Koksabfall geschmolzen. Das Feinmetall wird nachher gepuddelt und zu rohen Barren ausgestreckt, dann noch einmal erhitzt und zu käuflichem Stangeneisen ausgewalzt. Roheisen, Feineisen und Stangeneisen (Stabeisen) wurden analysirt. Die Analysen werden unten angeführt, wie auch Analysen vom Feineisen des englischen Feineisenfeuer-Processes und des deutschen Flammofen-Processes; zugleich werden aber auch, behufs Vergleichung, aus Percy's Metallurgie des Eisens und Ure's Wörterbuch die Analysen der vorzüglichsten Muster-Qualitäten des englischen, französischen, schwedischen und russischen Stabeisens mitgetheilt.

	Pittsburg Koks- roheisen.	Patent- Feineisen.	Barren- und Stangeneisen aus diesem Feineisen.
Chemisch gebundener Kohlenstoff	0,2040	0,3618	nicht bestimmt
Kohlenstoff als Graphit . . . . .	2,7685	2,5066	—
Silicium . . . . .	2,3096	Keins	Keins
Schlacken (Silicate) . . . . .	0,3623	0,2983	nicht bestimmt
Phosphor . . . . .	0,4196	0,1029	0,0087
Schwefel . . . . .	0,1298	0,1269	0,0438

*Analysen von fremdem Eisen.*

	Feineisen vom eng- lischen Fein- process.	Roheisen für den deutschen Reverberir- ofen-Process.	Feineisen vom deutschen Reverberir- ofen-Process.
Kohlenstoff . . . . .	3,07	nicht bestimmt	nicht bestimmt
Silicium . . . . .	0,63	4,66	0,62
Phosphor . . . . .	0,73	0,56	0,50
Schwefel . . . . .	0,16	0,04	0,03
Kiesel- Thon- { Silicate . . . . .	0,44	.	.

	Englisches Stangeneisen Loow Moor- Stempel.	Französisch. Stangeneisen Petin Gau- det & Co.	Schwedisches Stangeneisen Hoop L.	Russisches Stangeneisen C. C. N. D.
Kohlenstoff . . . . .	0,016	0,143	0,087	0,272
Silicium . . . . .	0,122	nicht bestimmt	0,115	0,062
Schwefel . . . . .	0,104	0,058	0,220	0,234
Phosphor . . . . .	0,106	0,030	0,034	nicht bestimmt

Bei Vergleichung der Analyse des Patent-Feineisens mit der des Feineisens aus dem englischen Feinprocess und aus dem deutschen Flammofen-Process hervorgegangen, ist zu ersehen, dass das Feineisen des neuen Processes kein Silicium enthält, während das des englischen und deutschen Feinprocesses resp. 0,63 und 0,62 Proc. ergibt, und hinsichtlich des Phosphorgehalts verglichen, dass der deutsche Process denselben von 0,56 auf 0,50 Proc., also nur um 0,06 Proc. reducirt, dagegen der neue Feinprocess um 0,32 Proc., mithin 5 mal mehr Phosphor aus dem Roheisen entfernt. An Schlacken oder Silicaten finden sich in dem Patent-Feineisen 0,15 Proc. weniger vor, als in dem Eisen vom englischen Feinungs-Process. Die Analyse des ersteren, verglichen mit der des englischen Stangeneisens, zeigt, dass, während dieses 0,122 Proc. Silicium enthält, das Patent-Feineisen davon keine Spur hat; auch die Vergleichung hinsichtlich des Phosphors giebt ein annähernd ähnliches Resultat (0,106 zu 0,0087). Die Analyse des gepuddelten Eisens, aus dem Patent-Feineisen bei einmaligem Erhitzen und Auswalzen zu Barren dargestellt, zeigt eine reinere Qualität des Eisens als das der berühmtesten Eisenproducenten Europas, aus den reinsten Erzen bei Holzkohlen hergestellt. Die Oekonomie bei Verwendung des Patent-Feineisens durch Ersparen an Kosten der Arbeit, Brennmaterial etc. beim Puddelprocess ist durch zahlreiche Versuche vollständig bewiesen. Wenn alle Vortheile des neuen Processes zur Geltung kommen, werden etwa die halben Kosten der Umwandlung des Roheisens in Stabeisen   
ergibt sich dabei eine Verbesserung in der Qualität.

gleich ist, die zwischen dem gewöhnlichen mit Steinkohlen erzeugten Eisen und dem Holzkohleneisen besteht.

Die durch den Hendersonprocess erlangten Vortheile sind:

1) Bessere Qualität, welche der Reinheit des Feinmetalls zuzuschreiben ist, da eben so gutartiges Stabeisen daraus hergestellt werden kann, wie aus dem Roheisen, welches aus den besten Erzen, bei Holzkohlen geschmolzen, erfolgt. 2) Das Feinmetall verlangt, da es von Silicium und Phosphor eben so frei ist wie Stabeisen, nur die Entkohlung, welche weniger Geschicklichkeit bei der Arbeit erfordert und grössere Sicherheit bezüglich der Qualität des Productes gewährt. 3) Grosse Ersparung an Produktionskosten, welche aus der Abkürzung der Zeit des Puddelns hervorgeht, die ihre Ursache darin hat, dass ein grosser Theil der Unreinigkeiten durch den Feinprocess entfernt ist. Weisses Feineisen wird in 12—15 Minuten entkohlt und eine Charge von 500 Pfd. in 45 Minuten gepuddelt, incl. der Zeit des Ofenbesetzens, Eisenschmelzens, Aufbrechens oder Puddelns und des Ballens, sowie der Entfernung der Ballen aus dem Ofen; graues Frisch-Roheisen erfordert 65 Minuten und Giesserei-Roheisen etwa 70 Minuten. Sieben Chargen in einer Schicht oder Tagsarbeit sind leichter zu vollenden als fünf Chargen von demselben Roheisen, wenn es nicht dem patentirten Feinen unterworfen wird; die fünf Chargen erfordern nämlich 10 Stunden, um das Roheisen in geschmeidiges Eisen zu verwandeln. Es ist thunlich, mit dem Patent-Feinmetall 3 Sätze von Arbeitern in 24 Stunden zu beschäftigen, anstatt 2 Sätze, wie es jetzt gebräuchlich ist, also 21 Chargen in 24 Stunden zu verarbeiten, anstatt 10 Chargen, und bleibt dabei hinreichend Zeit zu Reparaturen, so dass die Produktion eines Werkes verdoppelt werden kann, ohne Zunahme des Aufwandes an Kapital und ohne Zunahme der Kosten für Reparaturen. 4) Die Ersparung an Brennmaterial per Ton des producirten Eisens beträgt die Hälfte, durch erhöhte Produktion veranlasst. 5) Verminderung der Generalkosten per Ton Eisen ebenfalls auf die Hälfte, aus gleicher Ursache. 6) Zurückführung der Löhne auf 40 Proc. per Ton, wegen verminderter Arbeit. 7) Die Puddelofen-Schlacken bei Verwendung des Patent-Feinmetalls enthalten nur  $\frac{1}{4}$  des Phosphors, den die Schlacken beim Verpuddeln des nicht gefeinten Roheisens haben, und geben deshalb ein weit besseres Roheisen, wenn sie beim Hohofenbetriebe zur Beschickung mit verwendet werden. Die Kosten des Feinens in dem Schalguss sind sehr gering, da der Flusspath ein wohlfeiles Material ist und etwa nur 70 Pfd. erforderlich sind, um 1 Ton Roheisen zu feinen. Diese Kosten werden nahezu dadurch compensirt, dass das Brennmaterial und der Kalkzuschlag erspart werden, welche zur Reduktion der Puddelschlacken von ungefeintem Roheisen mehr erforderlich sein würden, da sie nur geringe Quantitäten von Silicium enthalten und deshalb weniger Brennmaterial und Kalk erfordern. Der vereinigte Rückstand von Flusspath und Eisenoxyd in den Gusschalen ist reiner Kalk mit dem desoxydirten Eisen zusammengesintert und für den Hohofenbetrieb eben so werthvoll wie frischer Kalk und Eisenerz.

Ein Circular Th. Scheerer's<sup>1)</sup>, datirt: Freiberg, im März 1871, lautet: „Gestatten Sie mir, Ihnen mitzutheilen, dass ich eine Methode fand, mittelst deren aus dem phosphorhaltigsten Roheisen ein gutes Stabeisen dargestellt werden kann. Die Beschaffung des Desphosphorungsmittels sowol nach Quantität als nach Qualität ist gesichert. Weder die Kosten des Processes werden gegenüber dem seitherigen Verfahren merklich erhöht, noch bedarf es besonderer Vorrichtungen. Die praktische Anwendbarkeit und der hohe Werth der Methode für alle Hüttenwerke, welche Eisen mit hohem Phosphorgehalte produciren und verarbeiten, ist ausser Zweifel gesetzt. In den Staaten, wo die Anwendung meines Verfahrens in Aussicht zu nehmen sein dürfte, habe ich Patente theils schon erhalten, theils nachgesucht. Auch die königl. preuss. Regierung hat nicht beanstandet, meine Methode durch Patent zu schützen, in Rücksicht auf den entschieden neuen Gesichtspunkt meines Verfahrens gegenüber den seither bekannt gewordenen und nirgends über das Stadium des Versuches hinaus gekommenen Methoden und in Rücksicht auf den gelieferten Beweis der rentablen Ausführung im Grossen. Es ist mein Wunsch, das Verfahren, welches unzweifelhaft vom grössten Einflusse auf die gesammte Eisenindustrie werden wird, möglichst bald als Gemeingut der Eisenhütten-Technik zu sehen, und ich bin daher erbötig — gegen Feststellung eines der Wichtigkeit der Methode entsprechenden, aber mässigst bemessenen Gewinnes —, das Verfahren mitzutheilen und die Anwendung desselben zu gestatten. Gegenwärtig wird die Methode auf der Herrmannshütte des Hörder Bergwerks- und Hütten-Vereins ausgeführt, und die dortige Direction hat es gern gestattet, während einer gewissen Zeit die von mir vorgeschlagenen Interessenten daselbst Einblick in die Manipulation des Verfahrens nehmen zu lassen etc. etc.“

G. Klüpfel<sup>2)</sup> giebt eine eingehende Beschreibung des Eisenhüttenwesens in den Vereinigten Staaten und seiner natürlichen Grundlagen. Gleichfalls berichtet er<sup>3)</sup> über die Erfolge des Ellershausen'schen Processes in Nordamerika.

Eine ausserordentlich interessante Abhandlung über den Ellershausen'schen Process, die dessen chemische Theorie besonders klar schildert, giebt Sterry Hunt<sup>4)</sup>. Derselbe hegt die Hoffnung, dass dieser Process grosse praktische Erfolge erzielen werde, so weit er die Darstellung von Schmiedeeisen umfasst, doch nicht so, wenn es sich um Stahlzeugung handelt. Die bei den bisherigen Versuchen hervorgetretenen Mängel werden theils der Eifersucht der Puddler, theils der Unwissenheit

1) Th. Scheerer, Berggeist 1871 Nr. 33 p. 203; Dingl. Journ. CC p. 243; Polyt. Centralbl. 1871 p. 782; Polyt. Notizbl. 1871 p. 236.

2) G. Klüpfel, Berg- u. hüttenm. Zeit. 1871 p. 1, 15, 24, 81, 142, 161 u. 186.

3) G. Klüpfel, Berg- u. hüttenm. Zeit. 1871 Nr. 6; Deutsche Industriezeit. 1871 p. 68; Dingl. Journ. CC p. 376; Polyt. Centralbl. 1871 p. 504; Bayer. Industrie- u. Gewerbebl. 1871 p. 186; Chem. Centralbl. 1871 p. 456.

4) Sterry Hunt, Engineering 1870 X Nr. 1 July 5; Berg- u. hüttenm. Zeit. 1871 p. 132.



der Experimentatoren zugeschrieben, und scheint von vielen Eisenwerks-Besitzern Amerikas dennoch eine allgemeine Anwendung beabsichtigt zu werden, indem sie bereits mit der Ausführung dieser Methode der Stabeisen-Produktion beschäftigt sind.

Zur Darstellung von Schmiedeeisen aus Roheisen empfehlen Girard und Poulain, wie im vorigen Jahresberichte <sup>1)</sup> erwähnt, Dämpfe von Natrium oder Kalium in geschmolzenes Roheisen einzuleiten und die so erhaltene Legirung durch einen hindurchgeleiteten Luftstrom zu zerlegen. F. Springmühl <sup>2)</sup> theilt nun mit, dass er bei Versuchen, welche er im Kleinen im hessischen Tiegel und durch directes Hinzufügen des Natrium zu der geschmolzenen Eisenmasse mit diesem Verfahren anstellte, nach dem Auslaugen mit Wasser ein sehr reines und weiches Eisen erhielt, welches, neuerdings geschmolzen, auch seine Porosität verlor. Im Grossen dürfte das Verfahren wol noch nirgends angewendet werden.

J. F. Parker und E. Sutherland <sup>3)</sup> liessen sich (für England) ein Patent auf „Schmelzen von Eisen und Stahl“ ertheilen. Wir theilen das Wesentliche des (uns total unverständlichen) Inhaltes mit. Man leitet in den Schmelzraum Luft, die vorher durch bis auf 100° C. erhitztes Petroleum gegangen. Ehe solche Luft dann in den Schornstein gelangt, leitet man sie in eine Kammer, die ein Gemenge von Chlorkalk mit Kohle enthält!?

Eisen, welches durch Wiedererhitzen schadhafte geworden ist, wird von den englischen Werkleuten als „verbranntes Eisen“ bezeichnet. Es ist brüchig, krystallinisch im Korn, und zeigt nicht mehr den faserigen Charakter guten Schmiedeeisens. Wird Stahl erhitzt und dann plötzlich abgekühlt, so erlangt er bekanntlich Härte und Sprödigkeit, welche Eigenschaften er aber durch das sogenannte Adouciren wieder verliert. Hat man aber das Erhitzen bis zur Weissglut gesteigert, so gewinnt der Stahl durch blosses Wiedererhitzen und subsequeute allmälige Abkühlung nicht wieder seine frühere Zähigkeit; er verbleibt spröde und brüchig, ausgenommen wenn er in der Schweisshitze gehämmert oder gewalzt wird. Verbrannter Stahl zeigt auf der Bruchfläche ein grobes, krystallinisches Korn und runde muschlige Flecken, welche von den Eisenarbeitern „Krötenaugen (*toads eyes*)“ genannt werden. Williams <sup>4)</sup> hatte Gelegenheit, in einigen grossen Eisenwerken alle Umstände bei dem „Verbrennen“ von Eisen und Stahl sorgfältig beobachten zu können. Er fand, dass verbranntes Eisen durch

1) Jahresbericht 1870 p. 68.

2) F. Springmühl, Dingl. Journ. CCI p. 54; Deutsche Industriezeit. 1871 p. 328.

3) J. F. Parker u. E. Sutherland, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1871 p. 286; Dingl. Journ. CC p. 154. (Der Werth der Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft wird unseres Erachtens nur gewinnen, wenn sie einen grossen Theil der „Specificationen von englischen Patenten“ unbesprochen liesse! D. Red.)

4) Williams, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1871 p. 357; Berg-u. hüttenm. Zeit. 1871 p. 212; Dingl. Journ. CC p. 503; Polyt. Centralbl. 1871 - 112.

seine ganze Masse Eisenoxyd vertheilt enthält, und dass verbrannter Stahl bedeutend ärmer an Kohle ist, als guter Stahl. Beide Erscheinungen sind einer durch das Innere der Masse sich verbreitenden Oxydation zuzuschreiben. Das glühendes Eisen in kürzester Zeit von Sauerstoff durchdrungen wird, ist durch die Versuche von Deville, Troost und Graham festgestellt worden. Im Stahle beschützt natürlich die Kohle das Metall gegen den Sauerstoff; in diesem Falle bildet sich hauptsächlich Kohlenoxyd. Denkt man sich nun ein Stück Stahl, das eine Temperatur besitzt, welche am günstigsten ist für die Endosmosis des Sauerstoffes und die Exosmosis des Kohlenoxydes, plötzlich abgekühlt, so muss wol durch das Zurückhalten des Kohlenoxydes eine Art von molecularer Desintegration eintreten, deren sichtbares Resultat die „Krötenaugen“ wären. Die Ansicht scheint in dem Umstande Bestätigung zu finden, dass verbrannter Stahl durch Walzen und Hämmern zurecht gebracht werden kann.

L. Gruner<sup>1)</sup> stellte Versuche an über die Spaltung des Kohlenoxydes unter dem combinirten Einflusse von Eisen und Eisenoxyd. Die reducirende Wirkung des Kohlenoxyds auf Eisenerze ist seit langer Zeit bekannt; auch weiss man durch die Untersuchungen von Stammer<sup>2)</sup> u. A., dass metallisches Eisen bei Rothglühhitze durch Kohlenoxyd carbonisirt werden kann. Das Verhalten dieses Gases ist aber ein ganz anderes unterhalb der Rothglühhitze, bei 300—400°. Schon Lowthian Bell hat Untersuchungen nach dieser Richtung angestellt. Indem er ein sauerstoffhaltiges Eisenerz der Einwirkung von Hohofengasen bei 300—400° aussetzte, bemerkte er nach Verlauf von einigen Stunden nicht nur eine partielle Reduktion desselben, sondern er beobachtete auch die Abscheidung von flockigem Kohlenstoffe, dessen Menge 20—25 Proc. des Erzes betrug. Dasselbe Resultat erhielt man bei Anwendung von reinem Kohlenstoffe bei der obgenannten Temperatur, während bei Rothglühhitze weder aus reinem Kohlenoxyd, noch aus Hohofengasen Kohlenstoff abgeschieden wurde. Bell hat auch eine Erklärung dieser Erscheinung zu geben versucht, und zwar neigt er der Ansicht zu, dass das Eisenoxyd durch das Kohlenoxyd zuvörderst auf eine niedrigere Oxydationsstufe zurückgeführt werde, und dass diese dann sich auf Kosten von Kohlenoxyd wieder höher oxydire, wobei Kohle abgeschieden werde.

Ueber die Versuche, welche der Verf. zur näheren Aufklärung dieses Gegenstandes angestellt hat, theilt er zunächst nur so viel mit, dass er verschiedene eisenhaltige Mineralien, sowie dünnen Eisendraht successive der Einwirkung von Kohlenoxyd und von einem Gemenge aus Kohlenoxyd mit Stickstoff und Kohlensäure ausgesetzt und dann die erhaltenen Produkte analysirt habe. Die Resultate seiner Untersuchungen sind folgende: 1) Wenn man Kohlenoxyd bei 300—400° über ein Eisenerz leitet, so wird dies ober-

1) L. Gruner, Compt. rend. LXXIII p. 28; Chem. Centralbl. 1871 p. 524; Polyt. Centralbl. 1871 p. 1184.

2) Poggend. Annal. LXXXII p. 135; Ann. der Chemie u. Pharm. LXX p. 243; Polyt. Centralbl. 1851 p. 297; Liebig u. Kopp.

flächlich reducirt. Sobald dann an einem Theile der Oberfläche Eisen freigemacht ist, bekommt das Erz Risse nach allen Richtungen, bläht sich auf und bedeckt sich mit pulverförmigem Kohlenstoff. 2) In dem Maasse, wie die Reduktion ihrem Ende zuschreitet, wird der kohlige Absatz geringer; er würde wahrscheinlich in dem Moment ganz aufhören, in welchem das Eisenoxyd vollständig reducirt ist, wenn diese Reduktion sich unter den Versuchsbedingungen überhaupt vollenden könnte. Jedenfalls würde hierzu eine sehr lange Zeit erforderlich sein. 3) Wenn man Kohlenoxyd bei der angegebenen Temperatur über metallisches Eisen leitet, so bedeckt sich dasselbe gleichfalls mit pulverförmigem Kohlenstoff, sobald die reducirende Wirkung des Kohlenoxydes theilweise gemässigt wird, sei es durch die Gegenwart einer geringen Menge von Kohlensäure, sei es durch irgend eine Sauerstoffquelle, welche einen kleinen Theil des Kohlenoxydes selbst in Kohlensäure umwandeln kann. 4) Trockenes und reines Kohlenoxyd scheidet im Gegentheil auf metallisches Eisen um so weniger Kohlenstoff ab, je freier letzteres von jeder Beimengung von Oxyd ist, so dass die Reaktion bei  $800-400^{\circ}$  wahrscheinlich  $= 0$  wäre, wenn der Versuch mit von Oxyd absolut freiem Eisen angestellt werden könnte. 5) Der pulverförmige Kohlenstoff, welcher sich auf die Erze während der Reduktion oder auf das metallische Eisen unter der genannten Bedingung absetzt, ist eisenhaltig; er ist eine wirkliche Verbindung von Kohlenstoff mit Eisen, welche 5—7 Proc. metallisches Eisen enthält, und besitzt mehr den Charakter des amorphen Graphits, so dass er dem natürlichen Graphit, in welchem ja auch schon längst die Gegenwart von Eisen nachgewiesen ist, analog erscheint. Ausserdem schliesst dieser eisenhaltige Kohlenstoff immer noch eine geringe Menge von oxydirtem, grösstentheils magnetischem Eisen ein, dessen Rolle bei der Reduktion, welche den kohligen Absatz bedingt, wesentlich zu sein scheint. 6) Die Kohlensäure wirkt immer oxydirend auf das Eisen. Bei  $300-400^{\circ}$  ist diese Wirkung wenig intensiv. Es bildet sich nur eine geringe Menge von Eisenoxyd, Eisenoxydoxydul und Eisenoxydul, und hierbei zeigt sich niemals ein Absatz von Kohlenstoff. 7) Die Bildung des eisenhaltigen Kohlenstoffes ist das Resultat einer Spaltung des Kohlenoxydes;  $2\text{CO}$  setzen sich schliesslich in  $\text{CO}_2$  und  $\text{C}$  um; aber diese Reaktion findet niemals direct statt. Damit sie eintrete, ist die gleichzeitige Gegenwart von metallischem Eisen und von Eisenoxydul nöthig; das Eisen fixirt den Kohlenstoff, das Eisenoxydul hält momentan den Sauerstoff zurück. Allein diese vorübergehende Reoxydation des Oxyduls, welche der schliesslichen Reduktion entgegen wirkt, kann nur stattfinden, wenn die reducirende Wirkung des Kohlenoxyds theilweise durch Kohlensäure gemässigt wird. Dies ist die *conditio sine qua non* zur Bildung der Kohlenstoff-Abscheidung. Folgende Gleichungen drücken diese doppelte Reaktion aus:  $3\text{FeO} + \text{CO} = \text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{C}$  und  $\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{CO} = 3\text{FeO} + \text{CO}_2$  u. s. f., vorausgesetzt, dass die Wirkung des Kohlenoxyds immer durch Beimengung einer gewissen Menge von Kohlensäure gemässigt ist. Mit einem Worte: reines Kohlenoxyd wird durch von Oxyd absolut freies Eisen nicht gespalten. Ebenso liefert Kohlensäure, wenn sie für sich allein auf Eisen wirkt, keine eisenhaltige Kohle. 8) Spatheisenstein oder Eisenoxydul wird unter dem

Einfluss von Kohlensäure rasch in magnetisches Eisenoxyd umgewandelt, wobei sich keine Kohle abscheidet, während unter denselben Umständen durch Kohlenoxyd rasch reichliche Mengen eisenhaltiger Kohle abgesetzt werden. 9) Wenn man bei denjenigen Versuchen, welche zu einer Abscheidung von eisenhaltiger Kohle führen, die Temperatur bis zur lebhaften Rothglühhitze steigert, so hört die Abscheidung von Kohle sofort auf; ja, die bis dahin gebildete Kohle verbrennt von Neuem, wenn noch eine gewisse Menge nicht reducirtes Eisenoxyd vorhanden ist. 10) Was die Theorie des Hohofenprocesses betrifft, so folgt aus diesen Versuchen, dass in den oberen Schichten der Ofenbeschickung ein Absatz von Kohle stattfinden muss, und dass diese durch ihre innige Mischung mit Eisenoxyd in den mittleren Schichten die vollständige Reduktion der Erze und der Kohlensäure sehr erleichtern wird. In allen Fällen wird die abgeschiedene Kohle von Neuem verbrannt werden, ehe sie in die Schmelzzone gelangt. 11) In Bezug auf die Bildung des natürlichen Graphits könnte man die Frage aufwerfen, ob nicht gewisse eisenhaltige Graphite durch die Einwirkung von aus den Tiefen der Erde aufgestiegenem Kohlenoxyd auf Eisenerz entstanden sein mögen.

H. Deville<sup>1)</sup> hat seine Arbeiten über die Einwirkung des Wasserdampfes auf Eisen und des Wasserstoffs auf Eisenoxyd<sup>2)</sup> fortgesetzt. Die Resultate sind folgende: Auf überschüssiges Eisenoxyd einwirkender Wasserstoff wirkt so lange reducirend auf das Oxyd, bis der noch rückständige Wasserstoff eine bestimmte Spannung erreicht hat, welche von der Temperatur des Eisenoxydes abhängig ist. Bei Einwirkung des Wasserdampfes auf Eisen ist bei den verschiedenen Temperaturen des Eisenoxydes, resp. Eisens, schliesslich die constant bleibende Spannung des Wasserstoffs dieselbe, es mag Wasserdampf auf überschüssiges Eisen oder Wasserstoff auf überschüssiges Eisenoxyduloxyd wirken.

### C. Stahlerzeugung.

In einem Vortrage, den der Erfinder des Bessemerprocesses, H. Bessemer<sup>3)</sup>, in dem Londoner „Iron and steel institute“ hielt, gab derselbe eine kurze Zusammenstellung der Fortschritte, welche in neuester Zeit in der Eisen- und Stahlindustrie gemacht worden sind. In Bezug auf den Puddelprocess hat man sich mit der schwierigen Aufgabe, die Handarbeit durch mechanische Puddelapparate zu ersetzen, zwar von verschiedenen Seiten weiter beschäftigt, aber doch immer noch keinen vollen Erfolg erreicht. Was die chemische Seite dieses Processes anlangt, so sind namentlich die Bemühungen zur Entfernung des Schwefels und Phosphors beachtenswerth. Ueber die Erfolge, welche Henderson<sup>4)</sup> mit Anwendung

1) H. Deville, Compt. rend. LXXI p. 30; Dingl. Journ. CXCVIII p. 513; Berg- u. hüttenm. Zeit. 1871 p. 47.

2) Jahresbericht 1870 p. 23.

3) H. Bessemer, Deutsche Industriezeit. 1871 p. 202; Chem. Centralbl. 1871 p. 397.

4) Siehe Seite 72 u. 73.

Wagner, Jahresber. XVII.



von Fluorverbindungen erreicht hat, hat Bessemer keine Kenntniss; ein zweites Verfahren, das von Sherman<sup>1)</sup>, welches auf Anwendung von Jodverbindungen, namentlich von Jodkalium, im Puddelofen oder im Bessemerconverter beruht, ist auf den Werken von John Brown in Sheffield und an anderen Orten versuchsweise zur Anwendung gebracht worden, doch lässt sich auch über seinen Erfolg in technischer wie in ökonomischer Beziehung noch nicht entschieden urtheilen. Es würde vielleicht vortheilhafter erscheinen, anstatt der theuren Jodverbindungen Asche von jodreichem Seegras oder rohes oder nur getrocknetes Seegras direct im Hohofen zur Anwendung zu bringen, wobei auch die verschiedenen in diesen Pflanzen enthaltenen Salze günstig als Flussmittel wirken würden. Auch liess sich die Asche von Seegras in Pulverform leicht durch die Gebläsedüsen in den Converter während jedes beliebigen Stadiums der Umwandlung einführen.

Zu den wichtigsten Neuerungen in der Stahltechnik gehört Joseph Whitworth's Methode des Gusses unter hydraulischem Druck<sup>2)</sup>. Das Giessen grosser Stahlmassen ohne Blasen hat lange Schwierigkeiten gemacht, namentlich weil bei der ausserordentlich hohen Temperatur des geschmolzenen Stahles eine gewisse Menge Sauerstoff absorbiert wird, welche von dem Stahle so lange zurückgehalten wird, als die hohe Temperatur erhalten wird, bei Beginn der Erstarrung aber wieder abgegeben wird und den Guss häufig porös macht. Ein anderer Uebelstand bei Stahlgüssen rührt von der krystallinischen Struktur her, welche der Stahl beim Erstarren annimmt. So lange diese Krystalle in ihrem ursprünglichen Zustande bleiben, ist die Masse nur wenig cohärent; ihre Zugfestigkeit ist kaum halb so gross wie nach dem Hämmern oder Walzen. Sie lässt sich nur um wenig biegen, ohne zu brechen, und besitzt zugleich eine höchst beschränkte Ausdehnungsfähigkeit. Wird dagegen der Stahl beim Uebergang aus dem flüssigen in den festen Zustand einem starken Drucke unterworfen, so werden die Krystalle, die sonst fast unabhängig von einander bleiben würden, bei der hohen Temperatur so innig mit einander verbunden oder zusammengeschweisst, dass eine höchst vollständige Cohärenz des Ganzen eintritt, wahrscheinlich eine vollständigere, als sich durch nachträgliches Hämmern irgend erreichen liess. Schon im Jahre 1856 beschrieb Bessemer eine Methode, Stahl unter hydraulischem Drucke in eisernen Formen zu giessen, wobei ein Kolben durch den hydraulischen Druck, der auf seine Rückseite wirkte, auf der einen Seite der Form in den halbflüssigen Stahl eingepresst wurde. Etwa gleichzeitig kam Bessemer auf den Gedanken, die Entwicklung von Gasen aus geschmolzenem

1) Sherman, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1871 p. 287 u. 536; Dingl. Journ. CC p. 154; Deutsche Industriezeit. 1871 p. 108; Polyt. Centralbl. 1871 p. 530; Berg- u. hüttenm. Zeit. 1871 p. 176; Chem. Centralbl. 1871 p. 622. (Nach den neuesten Mittheilungen — Berg- u. hüttenm. Zeit. 1871 p. 304; Dingl. Journ. CC p. 503; Polyt. Centralbl. 1871 p. 782 — hat sich die Anwendung von Jodkalium und ähnlichen Jodverbindungen zum Reinigen des Eisens als gänzlich fruchtlos erwiesen. D. Red.)

2) Jahresbericht 1867 p. 89.

Stahl durch den Druck comprimierter Luft oder von Gasen zu vermeiden, welche in einem starken geschlossenen, die Form und das Gussstück enthaltenden Behälter eingepresst würden; durch andere Beschäftigung wurde aber Bessemer von weiteren Versuchen in dieser Richtung abgehalten. Vor wenigen Jahren kam nun auch Whitworth, dem die Darstellung von blasenfreiem, genügend festem Stahl für seine Kanonen und Geschosse viel Schwierigkeit machte, ganz unabhängig von Bessemer auf den Gedanken, auf den noch flüssigen Stahl einen durch Wasserdruck in die Form eingetriebenen Kolben wirken zu lassen. Seine Versuche sind bis zu einem gewissen Grade vollständig gelungen; das nach diesem Verfahren erzeugte sogenannte Whitworth-Metall zeigt auch in grossen Gussstücken nicht die geringste Blase. Die grosse Wichtigkeit eines Verfahrens, aus einem schmiedbaren Metall, das fester als Schmiedeeisen ist, durch Guss leicht beliebige Formen herzustellen, liegt auf der Hand; aber die Herstellung beliebiger Formen macht jetzt eben noch Schwierigkeiten. Bei complicirteren Formen, z. B. doppelt gekröpften Locomotivkurbelaxen, würde es höchst schwierig sein, das Abreissen der zwischen den Kröpfungen befindlichen Formtheile durch den hohen, auf das eine Ende der Form ausgeübten Druck zu verhindern und unmöglich würde es sein, den Druck des Kolbens durch die Biegungen während des Festwerdens des Stahles zu übertragen; bei flüssigem Zustande des Stahles würde dies allerdings keine Schwierigkeit haben, die Pressung würde aber dann auch ohne die gewünschte Wirkung sein. Auch in anderen Beziehungen bietet die Anwendung des Verfahrens grosse Schwierigkeiten; die Formen müssen ausserordentlich fest hergestellt werden und dürfen auf der Innenseite nur mit sehr dünnen Schichten von Lehm oder Masse überzogen sein, wenn letztere nicht durch den Druck zerrissen und somit die Gestalt des Gussstückes beschädigt werden sollen; anderseits wird eine eiserne, nur mit dünnen Schichten eines nachgiebigen Materials überzogene Form die Zusammenziehung des Gusses beeinträchtigen, der dann selbst dem Reißen ausgesetzt wäre. Alle diese Schwierigkeiten würden sich aber wol vermeiden lassen, wenn man unter Anwendung eines gewöhnlichen Formkastens ganz in gewöhnlicher Weise formte und dann die ganze Form in ein starkes Gefäss einsetzte; die Oeffnung, durch welche der Stahl in dieses eingegossen wird, müsste durch eine Schraube verschliessbar sein. In diesem Gefässe wäre nun allmählig durch Verbrennung eines Gemisches von gepulvertem Anthracit und Natronsalpeter eine künstliche Atmosphäre von beliebiger Pressung zu erzeugen, welche nach allen Richtungen auf das Gussstück einwirkte, ohne einen nachtheiligen einseitigen Druck auf die Form auszuüben.

Die Ausdehnung, welche die Gussstahlfabrikation in den letzten Jahren erreicht hat, die Verminderung in den Produktionskosten des Gussstahles und die Leichtigkeit, mit welcher man denselben jetzt beliebig in weicher oder harter Qualität herstellt, ermöglichen jetzt die Concurrenz dieses Materials gegen Schmiedeeisen für mehrere höchst wichtige gewerbliche Anwendungen. Eine solche ist aber bis jetzt noch sehr erschwert durch unsere mangelhafte Kenntniss seiner zweckmässigsten constructiven Verwendung. In dieser Beziehung sind ausgedehnte, sorgfältige Versuche höchst wünschens-

werth, welche der Vergleichung wegen gleichzeitig mit Schmiedeeisen auszuführen wären. Letzteres ist um so nothwendiger, als die jetzt gebräuchlichen Formeln für Berechnung von Schmiedeeisenconstruktionen zum Theil aus der Zeit herrühren, wo die Herstellung von Schmiedeeisen noch nicht so weit vorgeschritten war, wie sie es jetzt ist. Die Versuche müssten sich auch auf die Frage erstrecken, inwieweit die gleichzeitige Anwendung von Stahl und Schmiedeeisen bei Trägern, bei Brücken und im Schiffsbau zur Erreichung der grössten Stabilität bei gegebenem Gewicht oder gegebenem Kosten von Vortheil ist; für eine solche Vereinigung von Stahl und Schmiedeeisen dürfte aus deren verschiedener Ausdehnung innerhalb der Grenzen der atmosphärischen Temperatur schwerlich ein Nachtheil entstehen.

Albert Brunner<sup>1)</sup> bespricht eine Combination des Bessemer- und Martin-Verfahrens. Unter den vielen nach der Einführung des Bessemerprocesses aufgetauchten Ideen hatte nur das Martin'sche Verfahren zur Gussstahlfabrikation eine allgemeine Anwendung und Verbreitung in der Stahlindustrie gefunden. Dieser Process, welcher den alten, wiederholt angeregten Gedanken realisirt, Schmiedeeisen in einem Bade von flüssigem Roheisen einzuschmelzen und auf diese Weise die ganze Masse in Stahl zu verwandeln, sich demnach weniger durch seine Originalität und Neuheit, als durch seinen grossen praktischen Werth auszeichnet, hatte sich bald zu einem nahezu ebenbürtigen Concurrenten des Bessemerverfahrens emporgeschwungen und scheint berufen zu sein, jene Lücken in der Stahl-erzeugung, welche die Bessemer-Methode noch offen gelassen hat, auszufüllen. Es vereinigt das Martin'sche Verfahren gegenüber dem Bessemer-Process die beiden grossen Vortheile, nicht an die ausschliessliche Verwendung bestimmter Roheisensorten gebunden zu sein, sondern mit allen Roheisen-Modificationen ein gleich sicheres Resultat zu liefern, und die Verwendung von Stahl- und Schmiedeeisen-Abfällen zuzulassen, während es bisher noch nicht gelingen wollte, in der Bessemerbirne anderes als graues Roheisen zu verfrischen und Stahl- und Schmiedeeisen-Abfälle in entsprechender Menge verwenden zu können. Man sieht daher in neuerer Zeit fast bei allen Bessemerhütten Martinöfen entstehen, welche hauptsächlich die Verwerthung alter Stahl- und Schmiedeeisen-Vorräthe zur Aufgabe haben und beide Stahl-erzeugungs-Methoden neben einander mit glänzenden Erfolgen betrieben, weshalb es auch nicht ferne liegen dürfte, den Bessemer- mit dem Martin-process in geeigneter, durch praktische Erfahrungen allerdings erst festzustellender Art zu combiniren. Bekanntlich ist eine der ersten und wichtigsten Bedingungen für das Gelingen des Bessemerprocesses, das zu verfrischende Roheisen möglichst heiss in den Converter zu bringen, so dass also für das Umschmelzen des Roheisens in Flammöfen die Verwendung vorzüglicher Kohle und bei Vornahme desselben in Cupolöfen die Anwendung sehr guter Koks

1) Albert Brunner, Oesterreich. Zeitschrift f. Berg- u. Hüttenwesen 1871 XIX p. 59; Berggeist 1871 Nr. 17 p. 99; Berg- u. hüttenm. Zeit. 1871 p. 238; Chem. Centralbl. 1871 p. 254.

als Haupterforderniss sich hinstellt, denn Eisen, welches matt in die Bessemerbirne kommt, giebt stets Stahl von schlechter Qualität. Trotz der Benutzung aller Erfahrungen in der Pyrotechnik, welche ja vornehmlich durch das Eisenhüttenwesen auf eine so hohe Stufe der Vollkommenheit gebracht wurde, ist es jedoch beim gewöhnlichen Flammofenbetriebe nicht immer möglich, gleich heissflüssiges Eisen zu erhalten, da die Temperatur des Ofens zu sehr von der Beschaffenheit des Brennmaterials abhängt. Die Thatsache aber, dass auf mehreren Hütten selbst halbirte Roheisensorten mit Erfolg zu verbessern sind, sobald dieselben bei möglichst hoher Temperatur eingeschlossen und in diesem Zustande in die stark vorgewärmte Retorte gebracht werden, dürfte zunächst auf die Anwendung von Siemensöfen zum Umschmelzen des Roheisens hinweisen, wodurch sich mindestens das bei Flammöfen angestrebte Ziel, ein möglichst gleichhitziges Eisen für den Bessemerprocess zu gewinnen, am schnellsten erreichen liesse. Bei Errichtung von Siemensöfen in einer Bessemerhütte müssten dieselben möglichst nahe der Dammgrube situiert werden, so dass nur eine sehr kurze Rinnenleitung sie mit dem Converter oder der Gusspfanne verbindet. Dadurch liesse sich zunächst der wesentliche Vortheil erreichen, dass man ein sehr heissflüssiges Roheisen für den Bessemerprocess zu erzeugen im Stande wäre, wodurch es selbst ermöglicht werden dürfte, stark halbirte Roheisensorten zu verwenden. Man kann dabei auch in die Lage kommen, Schmiedeeisen- und Stahl-Abfälle (als: Schienenenden, Ersatzschienen, Abfall von Schmiedestücken, Blechen u. s. w.) in entsprechender Menge zu verwerthen, indem man dieselben auf der muldenförmigen Sohle des Martinofens einschmilzt und die umgeschmolzene, sehr heissflüssige Masse unmittelbar in die Bessemerbirne leitet. Die Höhe, bis zu welcher man den Zusatz von Abfällen steigern darf, lässt sich leicht durch die Erfolge in der Praxis feststellen. Sollte es jedoch infolge einer zu starken Anhäufung von alten Stahl- und Eisenvorräthen nothwendig werden, eine grössere für das Gelingen des Bessemerprocesses nicht mehr vortheilhafte Menge von Abfällen umzuschmelzen, so kann in dem Siemensofen der Martinprocess als solcher durchgeführt und nach Vollendung desselben der flüssige Inhalt des Ofens durch eine Rinnenleitung in den auf eine etwas grössere Hubhöhe construirten Bessemergusskrahnen geführt und aus demselben in die in der Dammgrube aufgestellten Coquillen gegossen werden, wodurch die Bessemerhütte sich in eine Martinshütte umgestaltet und man demnach zu gleicher Zeit in den Besitz einer Bessemer- und Martinanlage gelangt. Durch diese glückliche Combination beider Processe würde der dem Martinisiren innewohnende complementäre Charakter zum Bessemeren zu einem erst recht praktischen Ausdrucke gelangen und dadurch die Zusammengehörigkeit dieser sich wechselseitig bedingenden technischen Schwesterprocesse in ein sehr überzeugendes Licht gestellt werden.

Die Kärnthner Zeitschrift<sup>1)</sup> verbreitet sich über den Werth

---

<sup>1)</sup> Kärnthner Zeitschrift für Berg- u. Hüttenwesen 1871 Nr. 9 p. 293; Berg- u. hüttenm. Zeit. 1871 p. 338.



und die Schattenseiten des Martinprocesses wie folgt: Von den Anfangs vermutheten und ausgesprochenen Schwächen des Martinprocesses (unzureichende Dauer der feuerfesten Materialien, schwierige Instandhaltung der Ventile, Klappen, Kanäle und Regeneratoren, die Mitverwendung roher Erze) hat sich im Allgemeinen nur nicht die vortheilhafte Verwendung vom rohen Erzen bestätigt. Der gefürchtete Verbrauch an feuerfestem Material hat sich an den meisten Orten so gestellt, dass die Kosten desselben per Centner reinen Stahl jene beim Bessemern nicht übertreffen, wol in Folge der Erfahrung, welche das entsprechende Verhältniss von Gas und Luft, sowie das günstige Tempo im Wechsel der Flammenrichtung kennen lehrt. Auch das Probenehmen zum Erkennen des augenblicklichen Zustandes der flüssigen Eisen- und Stahlmasse, sowie die Instandhaltung der Kanäle, Regeneratoren und Steuerungsvorrichtungen bietet an sich keine Schwierigkeit. Dagegen hat sich nicht bewährt gefunden die in Aussicht gestellte Zulässigkeit unreiner Rohmaterialien. Zur Erzeugung eines brauchbaren Produktes bedarfs sowol eines reinen Schmiedeeisens oder Alteisens, als auch eines guten, möglichst phosphorfreen Zusatzroheisens (meist Spiegeleisen), ganz wie beim Bessemerprocess, und es ist deshalb meistens im Anschluss an die Bessemerstahlfabrikation die günstigste Existenzbedingung für den Siemens-Martin-Process gegeben, welcher beschränkte Wirkungskreis mit wenigen Ausnahmen in der That derjenige ist, der zur Zeit noch dem letzteren Process entsprechend gefunden wird. Bei sehr gutem Rohmaterial ist es möglich, nach diesem Process ein dem Tiegelgussstahl gleichendes Produkt mit geringeren Kosten für Brennstoff und Arbeitslohn zu erzeugen, aber es ist nur die Möglichkeit und nicht die Sicherheit der Erzeugung eines solchen guten Produktes vorhanden, was in der Hauptschwäche des Processes beruht, dass es unmöglich ist, in jedem Augenblicke die chemische Wirkung der Flamme zu bestimmen und nach Belieben zu ändern oder beliebig lange beizubehalten. Neutrale und reducirende Flammen würden förderlich sein, aber es lässt sich die Entstehung schädlicher oxydirender nicht vermeiden, welche, obgleich starke Hitze hervorbringend, ein wandelbares Produkt geben, bei hartem Stahl meist vorzüglicher als bei weichem. Zur Unterhaltung der erforderlichen Temperatur muss immer ein kleiner Luftüberschuss in den Gasen vorhanden sein. Wie kräftig oxydirend derselbe wirkt, lässt sich weder durch die Sinne, noch auch auf andere Weise wahrnehmen, als durch Analysen oder das Nehmen von Proben, wozu aber immer mindestens 10—15 Minuten Zeit vergehen. Stets treten auch unvermeidliche Schwankungen beim Schüren, Gichten und Putzen des Generators ein, so dass man mit der Gas- und Luftzuführung, so gut dieses ohne genügende Anhaltspunkte möglich ist, zwischen kräftig oxydirenden und neutralen Flammen lavirt. Danach gewährt der Martinprocess zur Zeit noch nicht die Sicherheit des Bessemerprocesses; er ist geeigneter zur Darstellung eines harten Stahles aus gutem Rohmaterial und vortheilhaft, wenn man von dem Produkte nicht verlangt, dass dasselbe hinsichtlich Härte und Qualität stets zwischen den engsten Grenzen bleibt, sondern seine zweckmässige Verwendung erst durch späteres Sortiren finden kann.

Noblet<sup>1)</sup> bringt einige Notizen über Martinstahl. Darin beschreibt er die Arbeitsverfahren zur Erzeugung der verschiedenen Sorten Martinstahl mit ihren Anwendungen (harter und sehr harter Werkzeugstahl, Homogenmetall, d. i. halbweicher, halbharter, weicher und sehr weicher Stahl, ferner Uebergangstahl von allen Härtegraden und gemischter Stahl, zwischen Gussstahl und Roheisen liegend, ferner schmelzbares Eisen mit sehr geringem Kohlenstoffgehalt). Man kann mittelst Martin's Verfahren zweckmässig Eisen- und Stahlabfälle verarbeiten, aber auch bei Anwendung sehr guten Eisens Produkte erzeugen, welche mit dem Tiegelstahl concurriren und billiger sind. Dabei gewährt das Verfahren grosse Sicherheit, man braucht kein Gebläse und Blasenbildung kommt seltener in den Ingots vor. Die erste Einrichtung kostet weniger als der Bessemerprocess.

Uhr<sup>2)</sup> erstattet einen Bericht über die Eisen- und Stahlerzeugung nach Martin's Methode zu Lesjöfors in Schweden. Die dort erhaltenen Resultate waren nach Bewältigung namhafter Schwierigkeiten befriedigend.

C. W. Siemens<sup>3)</sup> (in London) liess sich (für England) ein Patent auf ein Verfahren der Reduktion von Eisenerzen zum Zwecke der Darstellung von Stahl ertheilen. Der Zweck dieses Processes ist die Erzeugung von „Stücken“ reducirten Eisens anstatt Eisens von pulveriger oder schwammiger Form, wie dies gewöhnlich der Fall ist. Die Erze werden zusammen mit compactem Brennmaterial in eine geschlossene Kammer gebracht, welche von aussen geheizt wird. Das Brennmaterial nimmt eine Abtheilung für sich in der Kammer ein. Das aus diesem Brennstoffe entstehende Kohlenoxyd passirt das erhitzte Erz, dem es Sauerstoff entzieht und so zu Kohlensäure wird; diese strömt zurück zur erhitzten Kohle, wo sie zu Kohlenoxyd reducirt wird und als solche wieder zum Erze streicht, und diese Reaktionen gehen so lange fort, bis alles Erz zu Metall reducirt worden ist. In diesem Prozesse findet eine complete Reduktion statt, und es geschieht dies viel schneller als bei den gewöhnlichen Methoden, da das Kohlenoxyd nicht mit Stickstoff gemengt ist, welches die Thätigkeit des Ersteren sehr verzögert. Das Einführen des Erzes in die Kammer geschieht durch verschliessbare, schief laufende Schachte, durch welche auch die überschüssigen Gase der Kammer entweichen. Die in diesem Kanale langsam hinabgleitenden Erzstücke werden durch die heissen, nach aussen strömenden Gase ihrer flüchtigen Bestandtheile, wie Wasser und Schwefel, beraubt. Dies sind die Hauptgrundzüge des Siemens'schen Verfahrens; das Patent giebt eine weitere Beschreibung der Details der Kammer und der Fütterung derselben.

J. Mason und A. Parkes<sup>4)</sup> liessen sich (für England) ein verbessertes Verfahren der Stahlfabrikation patentiren, darin bestehend,

1) Noblet, Revue universelle 1871 XXVIII p. 181; Berg- u. hüttenm. Zeit. 1871 p. 147.

2) Uhr, Berg- u. hüttenm. Zeit. 1871 p. 296.

3) C. W. Siemens, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1871 p. 684.

4) J. Mason und A. Parkes, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1871 p. 287; Dingl. Journ. CC p. 154.

dass man Schmiedeeisen mit Kohle und einem Chlorid — Kochsalz und Chlor-mangan zusammenschmilzt. Vor dem Schmelzen setzt man der Mischung noch etwas Spiegeleisen zu.

W. Hackney<sup>1)</sup> liess sich ein Verfahren der Reduktion von Eisenerzen zum Zwecke der Darstellung von Stahl (für England) patentiren. Das auf gewöhnliche Weise reducirte Eisen erscheint bekanntlich in Pulver- oder Schwammform, und als solches absorbirt es in der Hitze grosse Mengen Sauerstoff, was ein nochmaliges Reduciren nöthig macht, bevor das Rohmetall in Stahl übergeführt werden kann. Um dies Oxydiren zu verhüten, comprimirt der Patentinhaber das reducirte Schwammeisen in geschlossenen Gehäusen zu einer dichten Masse und lässt dieselbe kühlen, bevor sie auf die Schmelzherde für die Stahlbereitung gebracht wird.

H. Larkin, A. Leighton und W. White<sup>2)</sup> liessen sich (für England) ein Patent für ein neues Verfahren der Eisen- und Stahlbereitung ertheilen, das einfach den Eindruck des Urkomischen macht. Das in diesem Patente beschriebene Verfahren bezweckt die Ausschlussung von Silicium, Schwefel, Phosphor und anderen Unreinigkeiten aus Eisen und Stahl. Roheisen oder Eisenerz wird in Salzsäure aufgelöst, wodurch Theile der genannten Beimischungen in Verbindung mit dem aus der Salzsäure gebildeten Wasserstoffe sich verflüchtigen, die übrigen Theile aber durch Absitzen, Auskrystallisiren u. s. w. abgeschieden werden. Die Eisenchlorurlösung wird zur Trockene eingedampft und der Rückstand in Calciniröfen bis zur Rothglut erhitzt unter gleichzeitigem Zutreten von Wasserdampf und atmosphärischer Luft. Das so erzeugte reine Eisenoxyd wird dann reducirt, entweder auf gewöhnliche Weise durch Kohle, oder durch den im ersten Stadium des Processes gewonnenen Wasserstoff. Im Falle der ersteren Reduktionsweise wird der Ueberschuss der in's Eisen eingetretenen Kohle durch die Bessemer-Methode weggebrannt; im zweiten Falle wird ein vorzügliches kohlenstoffreies Eisen erhalten.

Bérard<sup>3)</sup> ermittelte eine Modification der Stahlfabrikation<sup>4)</sup>. Die Umwandlung von Roheisen in Stahl wird durch die Anwendung von Gas, welches gleichzeitig als Wärmeerzeuger und als Reagens zur Reinigung des Eisens dient, bewirkt, indem dieses eine theilweise Reinigung bewerkstelligt, ehe die schädlichen Beimengungen, wie: Schwefel, Phosphor, Arsen etc., entfernt sind; das Verfahren gestattet, aus Roheisen von geringer Qualität für gewisse Zwecke, z. B. Schienen, Radbandagen etc., sehr gut geeignete Stahlsorten darzustellen. Durch die Anwendung eines Gemisches von Luft und Gas, welches abwechselnd als Oxydations- und Reduktionsmittel benutzt werden kann, wird der Abbrand auf ein Minimum

1) W. Hackney, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1871 p. 684.

2) H. Larkin, A. Leighton und W. White, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1871 p. 685.

3) Bérard, Engineer 1871 April p. 231; Dingl. Journ. CC p. 470; Chem. Centralbl. 1871 p. 488.

4) Jahresbericht 1867 p. 80 u. 83; 1868 p. 78.

reducirt, während der Stahlfabrikant es in seiner Gewalt hat, durch Entkohlung und Wiederkohlung mit Sicherheit und nach Belieben verschiedenartige Produkte zu erzeugen. Man wendet dazu ein System von Apparaten an, welches dem Producenten unter den in ökonomischer Beziehung günstigen Umständen zu arbeiten gestattet. Der Bericht spricht sich dann über die Art und Weise aus, wie die verschiedenen Schwierigkeiten, die der Ausführung dieses Verfahrens entgegenstehen, überwunden worden sind.

Die Stahlbereitungsmethode Bérard's<sup>1)</sup>, ein modificirter Bessemerprocess, kommt neuerdings<sup>2)</sup> auch in England und zwar in Leeds zur praktischen Anwendung. Die Hauptpunkte der Methode sind folgende: 1) Die Anwendung von Gas, das zugleich zur Erhitzung und als Reagens wirkt, zur theilweisen Reinigung des Eisens von Schwefel, Phosphor, Arsen etc. 2) Die Möglichkeit, geringe Eisensorten zur Convertirung in Stahl für bestimmte Zwecke, als Schienen, Kesselbleche, Bandagen verwenden zu können. 3) Die Möglichkeit, durch die combinirte Einwirkung von Luft und Gas und beliebiger Oxydation und Reduktion den Abfall möglichst zu verringern und der Umstand, dass man die Entziehung des Kohlenstoffes vollkommen in der Hand hat, so dass jederzeit Stahl von bestimmter Qualität producirt werden kann. 4) Möglichst einfache und leicht zu handhabende Fabrikations-einrichtung, um den Stahl für den billigsten Preis herstellen zu können. Nach den bis jetzt in Leeds erhaltenen praktischen Resultaten scheinen die verschiedenen Qualitäten vollkommen zweckentsprechend zu sein; über die ökonomischen Resultate finden sich noch keine näheren Angaben.

Dem im vorigen Jahresberichte<sup>3)</sup> kurz beschriebenen Ofen von Ch. Peters zum Umwandeln von Roheisen in Stahl tragen wir einige weitere Notizen, sowie die Abbildung nach<sup>4)</sup>. Wie schon beschrieben, besteht dieser beachtenswerthe Ofen wesentlich aus einem Flammofen und einem verticalen Schacht; der erstere ist an der Spitze des letzteren angebracht. Das Roheisen wird in dem Flammofen geschmolzen und fällt dann in Tropfen durch den Schacht hindurch, in welchem die Feuerluft ebenfalls nach abwärts zieht; dabei erleidet es die Einwirkung von Luft, welche unten in den Schacht eingeblasen wird. Auf diese Weise wird das Eisen in einer einzigen Operation geschmolzen, granulirt und je nach den Umständen raffinirt oder in Stahl verwandelt. Ein Ofen, in welchem täglich 2 Tonnen Metall geschmolzen und umgewandelt werden können, soll nur 100 Pfd. Sterl., und ein solcher, in welchem man täglich zweimal 5 Tonnen Metall schmelzen und umwandeln kann, weniger als 600 Pfd. Sterl. kosten. Ausserdem erfordert der Process nur sehr wenig Handarbeit. Dieser Ofen ist durch Fig. 18 abgebildet. Die durch ein Gebläse herbeigeführte Luft tritt zunächst in den Windkasten A und strömt von hier zum Theil durch die Düsen B aufwärts in die Feuerung D, welche durch die Thür C mit Anthracit oder

1) Jahresbericht 1867 p. 80 u. 83; 1868 p. 78.

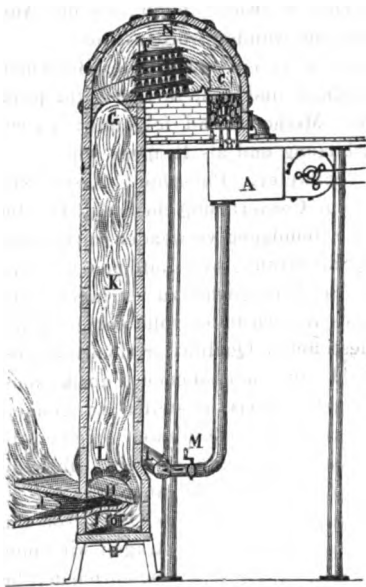
2) Berg- u. hüttenm. Zeit. 1871 p. 298; Deutsche Industriezeit. 1871 p. 308.

3) Jahresbericht 1870 p. 69.

4) Vgl. Polyt. Centralbl. 1871 p. 64.

Steinkohle beschickt wird. Die dadurch erzeugte Feuerluft wirkt auf das Roheisen, welches, durch die Thür *F* eingebracht, auf dem Herde *E* aufgeschichtet ist, und bringt dasselbe zum Schmelzen. Der Schacht *K* ist oben

Fig. 18.



bei *G* verengt, damit der Austritt der Feuerluft aus dem Flammofen verzögert werde. Die Feuerluft strömt in dem Schachte abwärts zu der aus feuerfestem Material hergestellten und entweder von unten oder seitlich gestützten Plattform *H*, tritt dann in das Reservoir *I* und entweicht endlich bei *J*. Wenn das Reservoir so nach einiger Zeit eine intensive Hitze erlangt hat, ist es bereit, das geschmolzene Eisen, sowie es in Kügelchen durch den Schacht herunter und auf die Plattform *H* fällt, aufzunehmen. Durch den Stoss gegen die Plattform zerbersten die Eisenkügelchen, und dabei werden der freie Kohlenstoff, eingeschlossenes Gas und Schwefel abgeschieden (?). Während das Eisen so fein zertheilt ist, lässt man einen durch die Düsen *L* eingeblasenen Luftstrom darauf wirken, wodurch es vollends entkohlt und zugleich von allem noch zurückgebliebenen Schwefel und anderen Verunreinigungen

befreit wird. Durch die bei *L* eingeblasene Luft wird auch der in der Feuerluft enthaltene Kohlenstoff vollends verbrannt und dadurch hier eine intensive Hitze erzeugt. Wie man sieht, ist in diesem Ofen jedes Eisentheilchen, ohne mit dem Brennmaterial selbst in Berührung zu kommen, der Flamme und dem Winde ausgesetzt und erleidet einen Selbstpuddelprocess, indem es aus einer Höhe von 15 Fuss oder mehr herunter fällt. In das Reservoir *I* wird Braunstein oder Holzkohle gebracht, um zuletzt als Fluss zu wirken oder das Eisen wieder zu kohlen, je nach den Umständen. Durch Schliessung der Klappe *M* kann man den Wind von den Düsen *L* abhalten und dadurch alle Vortheile des Flammofens bewahren, während man für die Zwecke der Giesserei ein reineres und festeres Eisen erlangt und zugleich die Vortheile des Puddelprocesses erzielen kann. Die bei *J* entweichende Flamme kann zur Heizung eines Dampfkessels oder für irgend einen anderen Zweck benutzt werden. Die Oeffnung *N* wird nur beim Schüren des Feuers benutzt, um den Rauch abzulassen, und bleibt im Uebrigen verschlossen. Die Fläche der Puddel-Plattform *H* kann, wenn es nöthig ist, vergrößert werden. Das Metall wird bei *O* in Formen abgestochen. Wenn zum Giessen des Metalles Tiegel benutzt werden, so kann man diese zuvor in der abziehenden Flamme bei *J* erhitzen. Die Reinheit der Güsse, welche das nach dem vorstehend

beschriebenen Verfahren behandelte Eisen liefert, soll nichts zu wünschen übrig lassen. Behufs der Umwandlung des Metalles in Stahl könnte man durch die Düsen *L* auch Braunkstein oder andere entkohlende Stoffe einblasen.

E. F. Dürre<sup>1)</sup> (in Aachen) publicirt Notizen über das Bessemerwerk der Gesellschaft John Cockerill in Seraing bei Lüttich mit besonderer Berücksichtigung der Verwendung des fabricirten Stahles. Diese Verwendung zu den verschiedensten Zwecken ist nach vielen mühevollen Untersuchungen in jeder Beziehung gelungen. Dieser Erfolg ist wesentlich dem von Anfang an eingehaltenen Bestreben zu verdanken, eine möglichst sichere Classification der Converterprodukte nach ihren physikalischen und chemischen Eigenschaften herzustellen. Die von Tunner für die steyerische Arbeit aufgestellte Scala, welche mit den Mastereinrichtungen der steyerischen Bessemerwerke auch auf anderen Werken Eingang fand und lediglich auf den Kohlenstoffgehalte beruhte, erschien nicht hinreichend praktisch, auch zu vielgliederig, und man suchte ausser dem Kohlenstoffgehalte auch noch die Cohäsionskraft des Produktes bei der Unterscheidung zu benutzen. Man unterscheidet hiernach in Seraing hauptsächlich drei Gruppen Stahlarten, von denen zwei wiederum nach dem Härtegrade in je zwei Unterabtheilungen zerfallen. Das Tableau stellt sich ungefähr folgendermaassen zusammen:

<b>I. Absolute Festigkeit:</b> 48—56 Kilogr. pro Quadr.-Mm. <b>Permanente Ausdehnung:</b> 20—25 Proc. Härtet sich nicht, ist aber schweisssbar.	<b>a. Kohlenstoffgehalt:</b> unter 0,25—0,35 Proc. <b>Bezeichnung:</b> Extra weich. <b>Verwendung:</b> Waffen, Kanonen, feine und Kesselbleche, Nieten, Saiten etc.
<b>II. Absolute Festigkeit:</b> 56—69 Kilogr. pro Quadr.-Mm. <b>Permanente Ausdehnung:</b> 10—20 Proc. Härtet sich schlecht und schweisst ebenso schlecht.	<b>b. Kohlenstoffgehalt:</b> 0,35—0,45 Proc. <b>Bezeichnung:</b> Weich. <b>Verwendung:</b> Maschinentheile, Achsen, Bandagen, Schienen etc. <b>c. Kohlenstoffgehalt:</b> 0,45—0,55 Proc. <b>Bezeichnung:</b> Halbweich oder halbhart. <b>Verwendung:</b> Bandagen, Schienen, Kolbenstangen, Gleit- stücke und andere Reibungselemente.
<b>III. Absolute Festigkeit:</b> 69—105 Kilogr. pr. Quad.-Mm. <b>Permanente Ausdehnung:</b> 5—10 Proc. Härtet sich gut, schweisst aber nicht.	<b>d. Kohlenstoffgehalt:</b> 0,55—0,65 Proc. <b>Bezeichnung:</b> Hart. <b>Verwendung:</b> Federn aller Art, schneidende Werkzeuge, Fei- len, Sägeblätter, Bohrstähe und anderes Grubengezähe. <b>e. Kohlenstoffgehalt:</b> 0,65 Proc. und darüber. <b>Bezeichnung:</b> Sehr hart. <b>Verwendung:</b> Feinere Federn, feine Werkzeuge, Theile für Spinnmaschinen (Spindeln etc.)

<sup>1)</sup> E. F. Dürre, Zeitschrift für das Berg-, Hütten- und Salinenwesen in dem preuss. Staate 1870 p. 262—273; im Auszuge Dingl. Journ. CXCIX p. 476; Polyt. Centralbl. 1871 p. 355; Deutsche Industriezeit. 1871 p. 164.

Diese einfache Scala genügt in der Praxis vollkommen; ebenso einfach sind die Mittel, um jedem Gusse, d. h. jeder Charge, ihre Stelle anzuweisen. Den Versuchingot, welcher in der Mitte des ganzen Ausgusses gefüllt wird, unterwirft man den nachstehenden Proben und Untersuchungen:

a) Die blos physikalische Probe des Musteringot besteht in der Beurtheilung des Bruches. In der That vermag jedes nur ein wenig geübte Auge einen harten Stahl von einem weichen nach der Beschaffenheit der Textur zu unterscheiden. Bei einiger Erfahrung ist es sogar nicht schwer, irgend einen vorliegenden Stahl in einer der 5 Classen unterzubringen, ohne etwas anderes als die Beschaffenheit des Kornes zu Grunde zu legen. Jede, auch die geringste Unschlüssigkeit verschwindet aber, sobald man sich des Härtens bedient und diesem Prozesse das zu untersuchende Stahlstück unterwirft. Das Gefüge zweier Stahlsorten ist nach dem Härten derselben so sehr verschieden, dass es auffällig wird.

β) Weitere Charaktere liefert die mechanische Prüfung der bereits unter dem Hammer bearbeiteten Probe. Je nach dem Härtegrade derselben widersteht eine Probebarre der Prüfung durch den Stoss oder Schlag in verschiedener Weise; während z. B. nach den in Seraing gemachten Erfahrungen der mit a bezeichnete Stahl durch Schlag und Stoss sich Uförmig biegen lässt, ohne zu brechen, und es selbst gestattet, durch wiederholte Hammerschläge die beiden Enden zusammenzubringen, ohne dass eine Zerstörung des Zusammenhanges irgendwo sichtbar würde, bricht eine Stahlstange von der mit e bezeichneten Klasse, sobald der Biegungswinkel kleiner wird als 145 bis 180 Grad. Zwischen diesen beiden Grenzen finden die Stahlsorten der anderen Klassen Platz und man kann, nach Greiner, fast behaupten, dass der Bruchwinkel proportional der Härte des Stahles sei.

In Seraing, wie in allen gut organisirten Stahlwerken, wird diese tägliche mechanische Prüfung der Produkte noch von Zeit zu Zeit durch eine Zugprobe vervollständigt, wobei sich dann folgendes Verhalten ergibt: Je härter eine Stahlsorte ist, um so grösser ist ihr Widerstand gegen das Zerreißen, um so geringer jedoch der Coëfficient permanenter Ausdehnung; deswegen wendet man für Konstruktionstheile die beiden härtesten Stahlsorten nur in dem Falle an, in welchem die betreffenden Stücke voraussichtlich keine Stösse oder Schläge auszuhalten haben. Sonst zieht man es in der Regel vor, eine grössere Widerstandsfähigkeit einem bedeutenderen Dehnungsvermögen zu opfern und wendet somit lieber weichere, selbst die weichsten Stahlsorten an, deren Zugwiderstand ja noch immer um fast 10 Proc. grösser ist, als die Leistungsfähigkeit der besten Schmiedeeisensorten. —

γ) Die chemische Untersuchung oder die Bestimmung des Kohlenstoffgehaltes ist so rasch und genau, dass sie fast genügen würde, um sich in einer currenten Fabrikation aus gleich bleibenden Rohmaterialien zu orientiren. Die Methode, welche in Seraing ausgeführt wird, gestattet in nicht ganz 2 Stunden die Ergebnisse der Abstiche des vorigen Tages mit einer Schwankung von  $\pm 0,03$  Proc. zu analysiren; ursprünglich den Vorschriften von Eggertz vollkommen entsprechend, gestaltete sich das Untersuchungsverfahren nach und nach anders, und wurde namentlich in der Dauer

abgekürzt. Man löst ungefähr 2 Proben desselben, durch Bohren resp. Feilen dargestellten Stahlstaubes, je 0,2 Grm. wiegend, in Probegläsern, die etwa 10 Kubikcent. Salpetersäure von 1,2 spec. Gewicht enthalten und behandelt sie bei 80° C. im Wasserbade. Gleichzeitig aber unterwirft man zwei andere Proben von bekanntem, aber verschiedenem Kohlenstoffgehalt derselben Prozedur und stellt sich auf diese Weise täglich Probeflüssigkeiten her, deren Jenseitigkeit hauptsächlich in der Congruenz ihrer Darstellung mit der Behandlung der zu untersuchenden Substanz besteht — analog, wie man z. B. beim Garmachen des Schwarzkupfers in der deutschen Kupferprobe stets gleichzeitig Garkupfer denselben Umständen unterwirft und die Verluste desselben dem eigentlichen Untersuchungsprocess gut rechnet. Man wählt zur Herstellung der Probeflüssigkeiten Stahl von 0,61 und 0,63 Proc. Kohlenstoffgehalt — d. h. einen ziemlich kohlenstoffreichen, der letzten Klasse der Bessemerprodukte des Werkes entsprechenden Stahl — und bringt alle Lösungen in gleich weiten Gläsern auf Eine Farbennüance. Die Volumina, welche proportional der Kohlenstoffmenge sind, geben die zum Ansatz der Rechnung nothwendigen Daten, wobei natürlich constatirt wird, ob die Differenz der erhaltenen Resultate nicht grösser als 0,03 Proc. ist. Im letztern Fall zieht man das arithmetische Mittel, wogegen eine Wiederholung des Verfahrens stattzufinden hätte, sobald der Unterschied die erfahrungsmässigen Grenzen überschreitet. Die bessere Classification der Bessemerprodukte zu Seraing hat viel dazu beigetragen, die Anwendung derselben zu erweitern, vornehmlich wegen der grössern Sicherheit, welche dem Betriebe selbst gegeben wurde. Man arbeitet jetzt nach bestimmtem Programm und was, wie die Qualität der Produkte, früher eine Sache des Zufalles war, ist jetzt ein bestimmtes Ziel, auf das bei jeder Charge mit allen technischen Mitteln hingearbeitet werden kann. —

C. E. Dutton<sup>1)</sup> liefert Beiträge zur Kenntniss der chemischen Vorgänge beim Bessemerprocess.

Ueber das Spectrum der Bessemerflamme<sup>2)</sup> und deren Prüfung mit dem Chromopyrometer hat F. M. Silliman<sup>3)</sup> Mittheilungen gemacht. Das Instrument besteht aus 3 Gläsern, zwei lichtgelb und eins tiefblau. Durch diese Zusammensetzung wird beim Beginn des Processes die Flamme tief carmoisinroth, erstreckt sich aber nur auf kurze Entfernung vom Converter. So wie das Blasen gesteigert wird, verlängert sich die Flamme und nimmt eine blassere Färbung mit einer purpurnen Kante an. Darin gewahrt man ein tief carmoisinrothes Band, welches während des ganzen Processes ununterbrochen aus der Basis der Flamme hervorgeht. In der zweiten Periode umgiebt die Flamme, da wo sie in den Schornstein schlägt,

1) C. E. Dutton, Chemic. News 1871 Nr. 584 p. 51; Engineering 1870 X Nr. 10 u. 11; Berg- u. hüttenm. Zeit. 1871 p. 155.

2) Jahresbericht 1863 p. 94; 1867 p. 79; 1868 p. 74, 89; 1869 p. 61; 1870 p. 59.

3) F. M. Silliman, Americ. Chemist 1870 Nr. 39 p. 103; Chemic. News 1871 Nr. 579 p. 313; 580 p. 5; Polyt. Centr. 1871 p. 781; Chem. Centr. 1871 p. 494; Berg- u. hüttenm. Zeit. 1871 p. 153.



ein Kranz von Carmoisinroth und die purpurne Kante wechselt mit einer grünen ab. Diese grüne Borte wird gegen Ende des Processes nach und nach tiefer gefärbt und als dem Mangan angehörig betrachtet. In dem Augenblicke der Entkohlung verschwindet die Flamme plötzlich und lässt nur einen Strom von nicht leuchtendem Gas zurück, wie im Anfang. Das Erscheinen des Carmoisinroths bei Anfang und Beendigung des Blasens rührt von der Kühlung der Flamme her. Bei dem Gebrauch dieser Gläser sind die Wechsel im Aussehen der Flamme während des Processes sehr ausgeprägt; es erfordert nur zwei oder drei Sekunden, um das aschfarbene Blau zu tiefem Carmoisinroth überzuführen. Aehnliche Beobachtungen wurden mit dem Spectroscop und gefärbten Gläsern gemacht und die Uebereinstimmungen bei Anfang und bei Beendigung des Processes sind sehr schlagend. — Denselben Gegenstand behandelten J. Spear Parker<sup>1)</sup> und W. Marshall Watts<sup>2)</sup>.

Roscoe<sup>3)</sup> hielt kürzlich im „Iron and Steel Institute“ einen Vortrag über die Anwendung der Spectral-Analyse bei der Bereitung von Stahl durch Bessemer's Process. Aus dem längeren Vortrage mögen hier nur die wichtigeren Stellen wiedergegeben werden. Es ist bekannt, dass man mit dem Einblasen genau in dem Momente aufhören muss, wo die Kohle weggebrannt ist. Dies wird durch das Verschwinden der Flamme ermittelt. Nun muss es wol leichter sein, das Ende der Operation zu bestimmen, wenn man, anstatt der ganzen Flamme, ihre componenten Theile betrachtet, oder, mit anderen Worten, wenn man die Flamme nicht mit dem freien Auge, sondern durch das Prisma ansieht. Die Bessemer-Flamme vom Beginne bis zum Ende bietet den zwei Beobachtungsweisen die folgenden Erscheinungen dar:

Zeit in Minuten.	Gesehen mit freiem Auge.	Gesehen mit dem Spectroskop.
<b>Erstes Stadium.</b>		
0—4	Keine Flamme sichtbar.	Schwaches, continuirliches Spectrum, von Funken glühenden Metalles herrührend.
4—6	Kleine gespitzte Flamme.	Helles Spectrum mit Natriumlinie-Blitzen.
6—8	Unstäte Flamme mit Explosionen.	Spectrum hell, Natrium-Linie bleibend, dazu rothe Lithium- und beide Kalium-Linien.
<b>Zweites Stadium.</b>		
8—10	Helle, dichte Flamme.	Die vorerwähnten Linien und helle Kohlenstoff-Linien in Roth, Grün und Blau.
10—14	Flamme noch immer hell, aber minder dicht.	Die hellen Kohlenstoff-Linien im Grün deutlicher als zuvor.

1) J. Spear Parker, Chemic. News 1871 Nr. 582 p. 25.

2) W. Marshall Watts, Chemic. News 1871 Nr. 584 p. 49.

3) Roscoe, Chemic. News 1871 Nr. 594 p. 174; 595 p. 182; Dingl. Journ. CC p. 483; Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1871 p. 419; Berg- und hüttenm. Zeit. 1871 p. 192; Polyt. Centralbl. 1871 p. 713.

Zeit in Minuten.	Gesehen mit freiem Auge.	Gesehen mit dem Spectroskop.
Drittes Stadium. 14—16	Flamme weniger hell und kleiner.	Die Kohlenstoff-Linien im Grün werden undeutlicher.
16—18	Flamme verschwindet. Gebläse wird eingestellt.	Die hellen Kohlenstoff-Linien im Grün verschwinden plötzlich, das Spectrum ist continuirlich.

Ausser diesen Linien sind in der Bessemer-Flamme noch jene von Eisen, Mangan, Wasserstoff und Stickstoff wahrgenommen worden. Sind nun, fragt Roscoe, die oben verzeichneten Linien wirklich jene des Kohlenstoffes? Wenn so, warum finden sich im Spectrum der Bessemer-Flamme Linien, die wir auf keine künstliche Weise von Kohle erhalten können? Roscoe vermuthet den Kohlenstoff daselbst in einer eigenthümlichen Modifikation. Das Spectrum der Bessemer-Flamme wird übrigens auch in jener schönen Flamme wahrgenommen, die aufschiesst, wenn das Spiegeleisen in die Eisenmasse einfliesst, und es ist ferner in der Hohofengicht sichtbar zur Zeit, wenn die erhitzte Luft auf den Boden des Ofens einbläst. Der Redner ging sodann auf die praktische Anwendung des Spectroskops in der Stahlindustrie über. Er hob hervor, dass das Instrument auf dem Continent weit mehr in Gebrauch sei, als in England, und bezeichnete als wahrscheinlichen Grund hierfür den Umstand, dass die in England zur Verwendung kommenden Erze viel gleichförmiger seien als die hoch manganhaltigen Erze auf dem Continente; diese Gleichförmigkeit der Erze ermögliche die Gewinnung gleichförmigen Stahles ohne Zuhilfenahme delicater Instrumente; das Auge des Arbeiters sei vollkommen zureichend. Allein das Spectroskop gestattet nicht blos den Zeitpunkt der Entkohlung genau anzugeben, sondern auch im Beginne oder Verlaufe der Operation vorher zu sagen, wie lange das Gebläse dauern wird. Diese höchst wichtige Beobachtung wurde von Snelus gemacht; bei seinen bezüglichen Experimenten in einigen grossen Eisenwerken hat er stets mit absoluter Genauigkeit das Ende des Processes vorausgesagt; in einem einzigen Falle fehlte er mit einer halben Minute. Man erkennt leicht, dass dies zu bedeutenden Folgen in der Praxis führen können; es wird den Arbeiter in den Stand setzen, das Gebläse zu irgend einem beliebig gewünschten Zeitpunkte einzustellen. —

Heutiger Zustand der Stahlindustrie in Deutschland <sup>1)</sup>. Es dürfte kaum einen Industriezweig in Deutschland geben, welcher in wenigen Jahren einen so bedeutenden Aufschwung genommen hat wie die Stahlfabrikation. Die nachfolgende, auf amtlichen Angaben beruhende Uebersicht <sup>2)</sup> lässt erkennen, in welchem Umfang die Stahlproduktion, deren Werth und die Zahl der in den Stahlwerken beschäftigten Arbeiter zugenommen hat.

1) Jahresbericht 1868 p. 54 u. 57.

2) Deutsche Industriezeit. 1871 p. 282.

	<i>Stahlwerke</i>	<i>Produktionsmenge</i> Ctr.	<i>Produktionswerth</i> Thlr.	<i>Arbeiterzahl</i>
1860	167	506,241	4,038,424	3915
1861	167	685,177	5,492,112	4838
1862	185	818,327	6,181,921	6161
1863	177	1,085,009	7,733,613	9482
1864	170	1,427,179	11,940,473	10,756
1865	169	1,990,861	16,299,105	12,947
1866	215	2,288,674	19,312,838	12,821
1867	214	2,451,826	19,415,923	12,201
1868	203	2,456,736	19,215,301	11,415
1869	206	3,226,387	22,656,803	12,578

Hiernach ist in den letzten zehn Jahren die Produktion von Stahl im Verhältniss von 1 : 6,87, der Werth derselben von 1 : 5,61 und die Arbeiterzahl von 1 : 3,21 gestiegen. Im Durchschnitt von 1860 bis 1864 hat die Produktion jährlich 904,387 Ctr., von 1865 bis 1869 dagegen 2,482,897 Ctr. betragen. Die hohe Bedeutung dieses Industriezweiges in volkswirtschaftlicher Beziehung tritt ganz besonders hervor, wenn man berücksichtigt, dass die im Jahr 1860 producirte Stahlmenge am Ursprungsort nur einen Werth von 4,038,424 Thlrn. hatte, während letzterer sich 1869 bereits auf 22,656,803 Thlr. belief. Durch grossen Aufschwung der Stahlfabrikation ragt besonders Preussen hervor, welches im Jahr 1869 allein 92,6 Proc. der nachgewiesenen Produktionsmenge, nämlich 2,987,319 Ctr. im Werth von 21,721,196 Thlrn., geliefert hat. Die Hauptsitze der Produktion sind hier die Regierungsbezirke Düsseldorf und Arnberg; auf ersteren entfallen für 1869 1,417,210 Ctr. Stahl und 13,767,050 Thlr., auf letzteren 1,288,166 Ctr. und 6,559,561 Thlr. Der Stahl, welcher von den Werken dieser Bezirke geliefert wird, hat von Jahr zu Jahr an Güte zugenommen; namentlich ist die Fabrikation von Gussstahl zum Kriege- und Eisenbahnbedarf immer mehr erweitert worden und haben sich in neuerer Zeit viele Fabriken durch enorme Bauten und Betriebseinrichtungen, namentlich durch Anlagen von Hammer-, Walz- und Bohrwerken zur Herstellung von schweren Achsen und Geschützen, wesentlich ausgedehnt. Weltruf hat ja die Krupp'sche Gussstahlfabrik bei Essen, ein Etablissement, welches auf seinem Gebiet den Leistungen deutscher Industrie den Ruhm der Ueberlegenheit über alle concurrirenden Nationen, selbst England nicht ausgenommen, verschafft hat. Diese Fabrik, welche im Jahr 1854 mit 525 Arbeitern erst 27,500 Ctr. Gussstahl fabricirte, beschäftigte jetzt über 12,000 Arbeiter und liefert allein ungefähr die Hälfte der Stahlproduktion des ganzen preussischen Staats. Von den sonstigen Regierungsbezirken Preussens weisen für 1869 noch Stahlproduktion nach: Aachen 163,650 Ctr. für 667,054 Thlr., Köln 35,943 Ctr. für 215,364 Thlr., Oppeln 30,539 Ctr. für 139,077 Thlr., Trier 15,577 Ctr. für 105,462 Thlr., Cassel 16,386 Ctr. für 65,519 Thlr. und Berlin 18,500 Ctr. für 185,000 Thlr. Die Produktion der übrigen deutschen Staaten ist nur gering; sie betrug 1869 in Sachsen 189,690 Ctr. (im J. 1870 hat dagegen die K. Marienhütte bei Zwickau allein an Bessemerstahl 228,431 Ctr. geliefert), Bayern 40,000 Ctr., Württemberg 7117 Ctr., Braunschweig 1861 Ctr.

und Thüringen 9000 Ctr. im Gesamtwert von 935,607 Thlrn. Während in früheren Jahren der Zollverein zur Deckung seines Bedarfes an Stahl noch eines Zuschusses vom Ausland bedurfte, hat sich das Verhältniss gegenwärtig umgekehrt. Im J. 1860 betrug die Einfuhr ausländischen Stahls 56,405 Ctr., unsere Ausfuhr 26,683 Ctr., mithin die Mehreinfuhr 29,722 Ctr.; dagegen sind 1869 nur 57,674 Ctr. eingeführt und 148,156 Ctr. ausgeführt worden, so dass sich also eine Mehrausfuhr von 85,482 Ctrn. ergibt. Von der Ausfuhr des Jahres 1869 gingen nach den Niederlanden 54,795 Ctr., Hamburg 25,147 Ctr., Oesterreich 22,005 Ctr., Belgien 17,348 Ctr., Bremen 4955 Ctr., Frankreich 4495 Ctr., Russland 4420 Ctr., der Schweiz 2659 Ctr., ausserdem ostseewärts 4441 Ctr. und nordseewärts 2894 Ctr. Rechnet man der eigenen Stahlproduktion für 1869 die Einfuhr hinzu und bringt dagegen die Ausfuhr in Abzug, so verbleiben 3,140,905 Ctr. Stahl, welche für den inländischen Verbrauch zur Verwendung gekommen sind; letzterer ist also mit 98,1 Proc. durch die eigene Produktion und mit nur 1,9 Proc. durch Bezüge von ausländischem Stahl gedeckt worden. Berechnet man in ähnlicher Weise den Stahlverbrauch für 1860, so ergibt sich folgendes Resultat: der eigenen Produktion 506,241 Ctrn. tritt die Mehreinfuhr mit 29,722 Ctrn. hinzu, so dass also der Verbrauch im Ganzen 535,963 Ctr. betragen hat. Die Zunahme des letzteren stellt sich folglich von 1860 bis 1869 auf 2,604,492 Ctr. oder 486 Proc., jedenfalls der sicherste Beweis für den grossartigen Aufschwung, welchen die Stahlindustrie des deutschen Reiches im Verlauf des letzten Jahrzehnts genommen hat. —

### Silber.

Die Entsilberung des Werkbleies durch Zink<sup>1)</sup> auf den fiskalischen Silberhütten des preussischen Staates, über welche im vorigen Jahre<sup>2)</sup> berichtet wurde, ist von Neuem Gegenstand von Mittheilungen von Seiten der Herren Wedding und Bräuning<sup>3)</sup> gewesen. In Lautenthal im Harze sind die Resultate günstiger noch ausgefallen als vorher, namentlich gilt dies von dem Metallausbringen. Was das Bleiausbringen anbetrifft, so entspricht das nachgewiesene Minus von 1,428 Proc. ungefähr dem Verluste, welchen die von dem Verfahren selbst unabhängigen Processe, das Vertreiben der Reichwerke und das Verfrischen der bleiischen Zwischenprodukte, erfahrungsmässig einschliessen. Folglich giebt das Wasserdampfverfahren beim Raffiniren des zink- und antimonhaltigen Armbleies keine Veranlassung zu nennenswerthen Bleiverlusten. Aus 100 Centnern Werkblei gehen 85,389 Ctr. raffinirtes Harzblei hervor. Unter dieser Benennung ist Blei erster Qualität zu verstehen, welches nach der Entsilberung mit Zink und nach der Raffination mit Wasserdampf unmittelbar aus den Entsilberungs-

1) Jahresbericht 1867 p. 91; 1868 p. 93; 1869 p. 100; 1870 p. 82.

2) Jahresbericht 1870 p. 83.

3) H. Wedding und Bräuning, Preuss. Zeitschrift für Berg-, Hütten- u. Salinenwesen 1870 XVIII p. 46; Polyt. Centralbl. 1871 p. 45.

Wagner, Jahresber. XVII.

kesseln ausgekellt wird. Das gute Muldenblei (8,662 Proc. der Anlage), ein Blei zweiter Qualität, erfolgt aus der Verarbeitung der bleiischen Zwischenprodukte in folgender Weise: Das durch den Wasserdampf gebildete Zinkoxyd, und zwar das von dem Blei abgehobene mehr, als das sich in den Röhren und Condensationskammern sammelnde, enthält noch Blei in Körnern, sowie Bleioxyd beigemengt. Es wird einem Verwaschen unterworfen, wobei Waschblei und ein Gemenge von Zinkoxyd (67 bis 60 Proc.) und Bleioxyd (33 bis 40 Proc.) erfolgen. Das letztere findet als Farbe gute Verwerthung. Das Waschblei wird mit den beim Ausschöpfen des raffinirten Bleies erfolgenden Bleikrätzen und anderen silberfreien bleiischen Zwischenprodukten verfrischt, und das dabei fallende Blei giebt nach Entabstrichung in den Kesseln das Muldenblei. Es unterscheidet sich nur durch Spuren von Kupfer vom raffinirten Harzblei, wird aber doch um so mehr getrennt gehalten, als es sich hinlänglich gut verwerthen lässt. Das Hartblei endlich (2,223 Proc. der Anlage) wird durch Verfrischung des Abstriches gewonnen, aber dann noch durch Wasserdampf von Zink und Kupfer befreit. Es entspricht also auch in Bezug auf die Quantität und Qualität des ausgebrachten Bleies das Wasserdampfverfahren allen Anforderungen. Bei einem Vergleiche mit den Resultaten anderer Werke darf nicht ausser Acht gelassen werden, dass der zu Lautenthal betriebene Process sich wesentlich von dem ursprünglichen *Cor-durié'schen* Verfahren dadurch unterscheidet, dass die reichen Oxyde vermittelst des Eintränkens beim Reichtreiben verarbeitet werden, eine Manipulation, welche allerdings nur in den grossen deutschen Treiböfen ausführbar ist und einige Uebung und Geschicklichkeit der Arbeiter voraussetzt.

Es sind in neuerer Zeit einige Beobachtungen und Erfahrungen zu Lautenthal gesammelt worden, welche allgemeineres Interesse erregen dürften und vielleicht in anderen Fällen mit besonderem Nutzen verwerthet werden können. Hierher gehört zuerst das Verhalten des Kupfers und Goldes zum Zink. Die Eigenschaft des Zinks, sich mit diesen beiden Metallen früher als mit dem Silber zu einer schwer schmelzbaren Legirung zu verbinden, wird in folgender Weise ausgenutzt: Es werden zu einer Kesselfüllung von 250 Ctrn. Werkblei zuerst höchstens 40 Pfd. Zink gesetzt. Der dabei entstehende Zinkschaum nimmt neben dem grössten Theil des nach dem Abzuge der Krätzen in dem Blei noch verbliebenen Kupfers alles darin enthaltene Gold auf, während sein Silbergehalt nur unbedeutend höher ist, als der des Werkbleies. Dieser Abhub von Zinkschaum (der Kupferschaum) wird getrennt weiter verarbeitet. Es gelingt auf diese Weise, den geringen Goldgehalt der Werkbleie in einer verhältnissmässig geringen Menge von Silber der Art zu concentriren, dass letzteres scheidewürdig wird. Es enthält das Pfund Silber im Durchschnitt 0,12 bis 0,20 Quint Gold. Durch neuere Untersuchungen hat sich das früher als Kupfer in dem raffinirten Harzblei bestimmte Metall als Wismuth herausgestellt, woraus zu schliessen ist, dass Wismuth nicht, wie Gold, Kupfer und Silber, aus dem Werkblei durch Zink zu extrahiren ist, eine wichtige Erscheinung für Hütten, welche wismuthreiche Bleie verarbeiten. Endlich ist noch in technischer Beziehung zu erwähnen, dass eine erhebliche Spannung der Gase unter der den Kessel ver-

schliessenden Haube unter allen Umständen vermieden, und dass die Construction der Condensationskammern, welche zur Ansammlung der mit dem Wasserdampf fortgeführten Oxyde dienen, dem entsprechend gewählt werden muss, weil sonst nicht allein bei der Zersetzung des reichen Zinkstaubes, sondern auch bei der Entsinkung des Armbleies leicht Explosionen durch das frei gewordene Wasserstoffgas eintreten können. Aus diesem Grunde dürfen auch die Gase den Condensationsräumen nicht in abwärts gehenden, sondern nur in horizontalen oder besser noch in ansteigenden Leitungen zugeführt werden. Eine jede Gefahr vermeidet man übrigens durch directes Einleiten eines Dampfstrahles in die Haube, nachdem die Operation vollendet ist, und bevor der Luft Zutritt gestattet wird. Zu Friedrichshütte in Oberschlesien sind die Hauben sehr gross gemacht. Das Abzugsrohr für die Dämpfe liegt im Scheitel derselben und mündet in ein allen Kesseln gemeinschaftliches, darüber liegendes horizontales Rohr. Letzteres steht mit den Condensationskammern der Flammöfen in Verbindung. Der Zug ist in dieser Leitung so kräftig, dass durch die Thüren der Hauben hinreichend viel Luft angesaugt wird, um ein unexplosives Gasgemenge zu erzeugen, während andererseits durchaus keine Metaldämpfe in die Hütte dringen. —

Die im vorigen Jahresberichte<sup>1)</sup> bereits kurz erwähnte Abhandlung C. M. Balling's über die Entsilberung des Werkbleies mittelst Zink<sup>2)</sup> bespricht ausführlich und kritisch die einzelnen Arbeiten, nämlich a) das Entsilbern des Werkbleies; b) das Raffiniren des zurückbleibenden silberarmen Bleies (mit Chlorblei, mit Kochsalz, mit Sylvin, nach Flach's Verfahren, nach Cordurié's Verfahren etc.); c) das Raffiniren der das Silber enthaltenden Zinklegirung. Eine ähnliche Abhandlung gleicher Tendenz hat E. Kopp<sup>3)</sup> (in Zürich) veröffentlicht. Er bespricht zunächst das Pattinsoniren, dann die Entsilberung des Werkbleies mit Zink und die Entzinkung des entsilbernden Bleies und schildert zuletzt ausführlichst die Entsilberungsanstalten zu Havre, zu Call und die am Harz und in Oberschlesien. Die genaue Erklärung der Vorgänge lässt die Abhandlung Kopp's als einen wichtigen Beitrag zur Metallurgie des Bleies und des Zinkes erscheinen. Auch H. Rössler<sup>4)</sup> brachte Notizen über Werkbleientsilberung, ebenso Landsberg<sup>5)</sup>.

E. Balbach<sup>6)</sup> (für England auf den Namen G. Haseltine patentirt) beschreibt eine Modification der Werkbleientsilberung durch Zink. Man schmilzt Zink mit dem Silber oder Gold enthaltenden

1) Jahresbericht 1870 p. 90.

2) C. M. Balling, Techn. Blätter 1870 p. 166; Dingl. Journ. CXCVIII p. 52—59; Berg- u. hüttenm. Zeit. 1870 p. 379.

3) E. Kopp, Monit. scientif. 1871 p. 394—401.

4) H. Rössler, Schweiz. polyt. Zeitschr. 1870 p. 143.

5) Landsberg, Zeitschr. d. Ver. deutscher Ingen. 1871 XIV p. 600; Berg- u. hüttenm. Zeit. 1870 p. 379.

6) E. Balbach, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1871 p. 422; Dingl. Journ. CC p. 213; Polyt. Centralbl. 1871 p. 1036; Berg- und hüttenm. Zeit. 1871 p. 203.

Werkblei zusammen, saigert aus der Legirung das Blei ab und destillirt aus dem Rückstande das Zink in Graphitretorten ab, wo dann die edlen Metalle mit geringer Verunreinigung zurückbleiben.

Luce<sup>1)</sup> beschreibt eine Modifikation des Pattinsonirens mit Wasserdampf. Man leitet zunächst behuf Oxydation fremder Bestandtheile (Raffination) des Werkbleies Wasserdampf ein, nimmt die entstandene Krätze vom Metallbade und setzt das Einleiten von Wasserdampf fort, wobei silberarmes Blei auskrystallisirt, von welchem man demnächst die silberreiche Mutterlauge absticht. Es scheint in der zweiten Periode der Wasserdampf die mechanische Arbeit beim Pattinsoniren ersetzen zu sollen.

F. Claudet<sup>2)</sup> (in London) ermittelte ein Verfahren zur Trennung des Silbers vom Kupfer bei der Gewinnung dieser Metalle auf hydrometallurgischem Wege. Spanische und portugiesische Kiese macht man auf die Weise zu gute, dass man sie mit Kochsalz röstet, die Masse mit Wasser auslaugt, und aus der Lauge, welche Kupfer nebst wenig Silber enthält, beide Metalle durch Eisen niederschlägt. Das Silber hat man bisher auf verschiedene Weise von dem Kupfer zu trennen versucht. Nach einem kürzlich dem Obigen (in England) patentirten Verfahren<sup>3)</sup> wird nun das Silber vor der Fällung des Kupfers in Form von Jodsilber aus der Lauge abgeschieden. Man fügt zu diesem Zweck eine Lösung von Jodkalium oder einem anderen Jodid hinzu. Wenn man zugleich die Lauge etwas verdünnt, so entsteht auch ein Niederschlag von Kupferchlorür, und dieser reisst das Jodsilber mit sich nieder. Mittelst Durchleitens von Dampf wird die Vermischung des Jodids mit der Lauge befördert. Durch zahlreiche Proben hat sich ergeben, dass das aus portugiesischen Kiesen gewonnene Kupfer in 10000 Th. ungefähr 8 Th. Silber enthält. Man braucht daher, wenn man mit Lauge aus diesen Kiesen arbeitet, nur die Menge des in derselben enthaltenen Kupfers zu bestimmen, um die Quantität des Jodids, welche man der Lauge hinzufügen muss, berechnen zu können. Nachdem die Jodverbindung zugesetzt ist, wird die Lauge mit Wasser verdünnt, bis sie schwach trübe wird, worauf man Dampf hineinleitet und die Mischung dann zum Absetzen stehen lässt. Nachher zieht man die klare Flüssigkeit von dem Niederschlag ab, um das Kupfer mittelst Eisen daraus zu fällen. Der Niederschlag enthält ausser Jodsilber Kupferchlorür und Kupferoxychlorid nebst etwas Blei und basischem Eisenoxydsalz. Man behandelt ihn mit schwacher Salzsäure, welche die Kupferverbindungen auflöst. Der Rückstand wird dann nach dem Waschen mit Wasser erhitzt, und metallisches Zink zugesetzt. Dadurch wird das Jodsilber zu metallischem Silber reducirt, während andererseits lösliches Jodzink entsteht. Letzteres wird abfiltrirt und zum Füllen des Silbers aus einer anderen Portion Lauge benutzt, zu welchem Zweck man die Menge des Jods

---

1) Luce, Quarterl. Journ. of Science. London 1870 Oct. Nr. 28; Berg. u. hüttenm. Zeit. 1871 p. 28.

2) F. Claudet, Mechanic's Magazine 1870 Sept. p. 205; Dingl. Journ. CXCVIII p. 306; Berg- und hüttenm. Zeit. 1871 p. 20; Berggeist 1871 Nr. 14 p. 79; Polyt. Centralbl. 1870 p. 1638; Chem. Centralbl. 1871 p. 63.

darin bestimmt. Das Jod wird in dieser Weise immer auf's Neue wieder verwendet; Jodkalium braucht man also nur im Anfange und nachher in so weit, als nöthig ist, um die unvermeidlichen geringen Verluste an Jod zu ersetzen. (Ueber das Claudet'sche Verfahren brachte auch Philipps<sup>1)</sup> einige Bemerkungen.)

C. Stetefeldt's Röstofen<sup>2)</sup>, welcher in Amerika bei der chlorirenden Röstung von Silbererzen für die Amalgamation hinsichtlich des Silberausbringens und der ökonomischen Verhältnisse höchst befriedigende Resultate gegeben hat und neuerdings auch für eine oxydirende Röstung von Kupfer-, Blei- und Zinkerzen in deutschen Hütten empfohlen worden ist<sup>3)</sup>, hat in letzterer Zeit<sup>4)</sup> in seiner Konstruktion einige vortheilhafte Verbesserungen erfahren. Während bei der älteren Konstruktion der Ofen mit directen Feuerungen versehen war, sind jetzt, behufs Nutzung minderen Brennmaterials,

1) Philipps, Chemic. News 1870 Nr. 568 p. 184; Berg- u. hüttenm. Zeit. 1871 p. 256; Dingl. Journ. CXIX p. 53; Chem. Centralbl. 1870 p. 724.

2) Jahresbericht 1868 p. 117; 1870 p. 92.

3) Der Erfinder des Ofens, C. Stetefeldt in Berlin, macht in der Berg- u. hüttenmännischen Zeitung, 1871 Nr. 5, auf die Benutzung seines Ofens für folgende Zwecke aufmerksam:

a) Chlorirende oder oxydirende Röstung von kupferhaltigen Schwefelkiesen, die bereits in Kilns zur Gewinnung von Schwefelsäure abgeröstet worden sind, aus denen ein geringer Kupfergehalt durch Laugerei gewonnen werden soll. Dieser Fall würde auf die Verarbeitung der Erze von Rammelsberg bei Goslar Anwendung finden.

b) Röstung von Bleiglanzen, die man gegenwärtig in Flammöfen behufs Verschmelzung mit Eisenfrischschlacken etc. abröstet; wichtig für die Bleihütten zu Stolberg, Commern, Ramsbeck, Freiberg, Ems, Holzappel etc.

c) Rösten von Zinkblende für die Gewinnung von Zink.

Ueber die Resultate seines Ofens beim chlorirenden Rösten von Silbererzen theilt Stetefeldt zugleich Folgendes mit:

„Auf den Werken der Manhattan-Comp. in Austin (Nevada) sind durch Benutzung dieses Ofens die Kosten der Amalgamation nicht nur von 36,10 auf 23,25 Dollars herabgedrückt worden, sondern das Ausbringen an Silber ist auch gegen früher um  $4\frac{7}{10}$  Proc. gestiegen. Besonders wo grosse Erzmengen zur Verarbeitung kommen, sind die Ersparnisse ganz enorm. Denn während bei Flammofen-Röstung die Anzahl der Oefen und Arbeiter in dem Verhältniss wachsen muss, in welchem man den Betrieb vergrössert, ist dies bei meinem Ofen nicht der Fall. Seine Capacität ist fast unbegrenzt, und je grösser das Durchsetzquantum, desto niedriger fallen die Röstkosten aus. Der Ofen von Austin z. B. röstet 20 bis 25 Ctr. Erz pro Stunde, also in 24 Stunden 480 bis 600 Ctr. Dabei sind während 24 Stunden nur acht Arbeiter erforderlich. An Brennmaterial werden 480 Kubikfuss weiches Scheitholz verbraucht. Der Brennmaterial-Verbrauch würde sich viel geringer herausstellen, wenn das Erz mehr Schwefelungen enthielte, deren Menge in den meisten dort zur Verarbeitung kommenden Erzen sehr gering ist. Damit soll aber durchaus nicht gesagt sein, dass die Anwendung des Ofens für an Schwefelmetallen reiche Erze nicht erprobt worden sei. Besonders zu Rino kamen Erze der verschiedensten Art zur Verarbeitung. Gemenge von Schwefelkies, Bleiglanz und Blende rösteten sich ganz prächtig, und ebenso ein Quarz, der etwa 30 Proc. Bleiglanz eingesprengt enthält.“

4) C. Stetefeldt, Berg- u. hüttenm. Zeit. 1871 Nr. 21 p. 183; Polytechn. Centralbl. 1871 p. 895; Chem. Centralbl. 1871 p. 537.



Gasfeuerungen angebracht, und es ist der Raum *J* zwischen dem Ofenschacht *A* und dem Canal *F* weggelassen. In der neuen Construction (Fig. 19 bis 21)

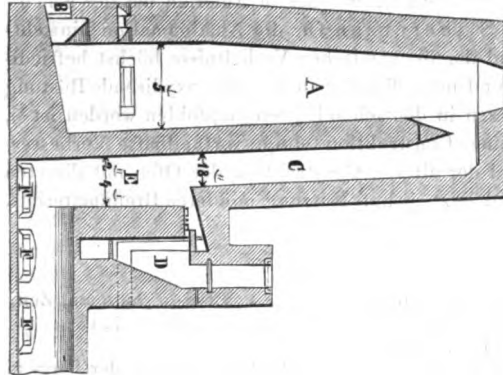


Fig. 19.

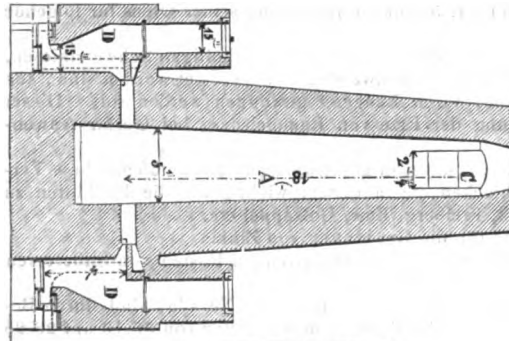


Fig. 20.

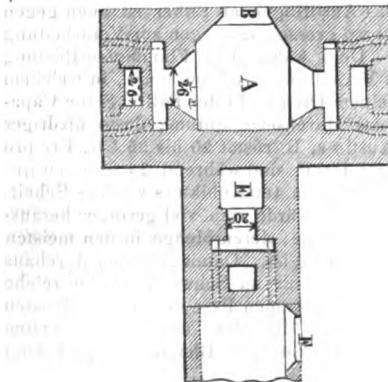


Fig. 21.

für sich oder mit Kochsalz gemengt durch einen besonderen Mechanismus gleichmäßig zum Hinabfallen veranlasst werden. *B* Ausziehhöffnungen. *D*

Gasfeuerungen, einmal zur Befeuerung des Ofens *A* und dann des Fuchskanales *C* zur nochmaligen Röstung des in demselben hinabsinkenden reichlichen Flugstaubes, welcher durch *E* nach Flugstaub-Kammern gelangt, von wo er durch Oeffnungen *F* ausgezogen wird. Im Vergleich mit dem Gerstenhöfer'schen Ofen gestattet dieser Ofen eine vollständigere Röstung; die durch die Träger veranlassten Uebelstände treten hier nicht hervor, so dass leicht sinternde Bleierze sich verarbeiten lassen, und der Flugstaub wird darin nochmals geröstet; dagegen lässt sich die entwickelte schweflige Säure in ihrer Vermengung mit den Feuergasen nicht zur Bereitung von Schwefeläure benutzen. —

C. Widemann<sup>1)</sup> schildert Tessié du Motay's neues Verfahren der Silber- und Goldgewinnung aus arsen- und schwefelhaltigen Kupfer- und Bleierzten, so wie aus Lechen, Steinen und Rohkupfern. Der Hauptvorteil desselben ist eine bedeutende Ersparnis an Zeit und Arbeit. Das Verfahren besteht in einer Reihe von metallurgischen Processen. 1) Der erste dieser Prozesse ist das Rösten der silber- oder goldhaltigen Sulfure, Sulfantimonide und Sulfarsenide zusammen mit Kieselsäure (goldhaltigem Quarz etc.) und Metallsilicaten; zur Beseitigung des gesammten Schwefelgehaltes wird entweder Blei, welches sich bald zu Bleioxyd oder Glätte umwandelt, oder aber es werden Oxyde anderer Metalle zugeschlagen, welche sich in Berührung mit Luft oder mit einer oxydirenden Flamme höher oxydiren (Oxydsilicate bilden). (Die Entstehung von Blei-, Antimon- und Kupferoxydsulfuren soll verhütet werden.) 2) Auf diese Weise werden die Oxyde der entschwefelten Metalle in sehr leichtflüssige basische Silicate verwandelt. 3) Diese Silicate werden auf metallisches Blei abgestochen, nachdem letzteres durch Einsmelzen ebenfalls in den flüssigen Zustand versetzt worden ist. Darauf wird das Ganze mittelst Krücken etc. (von Hand oder durch mechanische Vorrichtungen) oder aber durch eingepresste Gase in kräftige Bewegung versetzt, bis die vorhandenen Edelmetalle sich vollständig in dem flüssigen Blei gelöst haben. 4) Die durch das Blei entailberte, beziehungsweise entgoldete Armschlacke wird abgezogen. Dann wird dieselbe Bleimasse auf gleiche Weise mit einer neuen Charge Reichschlacke behandelt und auf diese Weise angereichert. 5) Diese Anreicherungsarbeit (Saigerung, *liquation*) wird wiederholt, bis das Blei mit den zu extrahirenden Edelmetallen gesättigt ist. 6) Hierauf wird das Blei auf den Treibherd gebracht und nach den gewöhnlichen Methoden behandelt, damit man die Edelmetalle gewinne. 7) Die Armschlacke wird auf das in den meisten Fällen vorhandene Blei, Antimon und Kupfer verarbeitet; zu diesem Zwecke wird sie mit Holzkohle oder mit metallischem Eisen oder mit beiden Zuschlägen zusammen einem reducirenden Schmelzen unterworfen. 8) Darnach werden Kupfer und Antimon mittelst der unten speciell angegebenen Methoden von dem mit ihnen verbundenen Blei getrennt. 9) Das auf diese Weise raffinirte Blei wird wiederum, ganz oder zum Theil, zur Oxydirung und Silicirung (Verschlackung) neuer Erzmengen verwendet. 10) Die oben erwähnten basischen Silicate werden in Flammöfen oder in Schachttöfen oder in beliebigen anderen Schmelzapparaten unter Zuschlag von Holzkohle oder metallischem Eisen reducirt, wenn jene Silicate Produkte der Verhüttung von Erzen sind, welche viel Kupferkies enthielten. Das bei Anwendung dieses Verfahrens ausgebrachte metallische Produkt ist eine schwefelfreie Legirung von Kupfer, Blei, Silber und Gold, welche in Gegenden, wo es nicht an Brennmaterial mangelt, auf trockenem, in Gegenden aber, wo Salzsäure und Schwefelsäure billig zu haben sind, auf nassem Wege weiter verarbeitet wird.

1) C. Widemann, Engineering and Mining Journal 1871 January p. 2; Chemic. News 1871 Nr. 590 p. 126; Dingl. Journ. CXIX p. 395; Berggeist 1871 Nr. 42 p. 269; Polyt. Centralbl. 1871 p. 895; Chem. Centralbl. 1871 p. 828.

Die zur Scheidung des Bleies vom Antimon, bezüglich vom Antimon und gleichzeitig vom Kupfer, angewendete Methode bildet den neuesten und wol auch einen der wesentlichsten Theile von Tessié's Methode. Antimonhaltiges Blei wird nämlich nach dem Einschmelzen in einem Flamm- oder Schachtofen (Kupolofen) der Einwirkung von nascirendem Wasserdampfe unterworfen, den man durch Löthrobre erzeugt, welche mit einem nach bestimmten Verhältnissen zusammengesetzten Gemisch von atmosphärischer Luft (oder reinem Sauerstoff) und reinem Wasserstoff (oder Kohlenwasserstoff) gespeist sind. Die durch diese Löthrobre erzeugte Flamme muss von jeder Spur überschüssigen Sauerstoffes möglichst frei sein; zur Verhütung jeder Oxydation des Bleies ist es sogar vortheilhaft, wenn in der Flamme etwas überschüssiger Wasserstoff oder freier Kohlenstoff zugegen ist. Dieser nascirende Wasserdampf kann mit gewöhnlichem, bei 100° C. erzeugtem Wasserdampfe gemischt werden. Das Antimon, welches bekanntlich bei hoher Temperatur das Wasser zersetzt, oxydirt sich in Folge davon zu antimon-saurem Antimonoxyd, welches sich zum Theil verflüchtigt, zum Theil sich an den inneren Ofenwandungen ansetzt und somit fast gänzlich entfernt wird; das Blei hingegen, welches nicht zersetzend auf das Wasser wirkt, wird nur wenig oder gar nicht in Oxyd verwandelt, hält aber hartnäckig Spuren von Antimon zurück. Zur vollständigen Reinigung des Bleies von diesem Metalle wendet Tessié schwefelsaures Blei an. Dieses Salz wird nämlich durch Antimon zersetzt, wobei es in Bleioxyd, Sauerstoff und schweflige Säure zerfällt; das Antimon nimmt den Sauerstoff auf, wird durch denselben oxydirt und verbindet sich mit dem Bleioxyde des zersetzten Sulfats. Dadurch wird das erzeugte Blei vollständig gereinigt. Selbstverständlich kann man mittelst des schwefelsauren Bleioxydes allein, ohne vorläufige Anwendung von Wasserdampf, den gesammten Antimongehalt einer Blei-Antimon-Legirung abscheiden; diese Methode würde aber in vielen Fällen zu kostspielig sein. Anstatt des nascirenden oder des gewöhnlichen Wasserdampfes kann man auch die Hydrate der alkalischen Erden, z. B. Kalkhydrat oder Barythydrat, mit bestem Erfolge zur Oxydation des mit Blei verbundenen Antimons und zur Trennung beider Metalle anwenden; der Erfinder giebt jedoch dem auf oben angegebene Weise mittelst des Knallgas-Löthrohres erzeugten Wasserdampfe den Vorzug, welcher gleichzeitig die zum Schmelzen der Legirung erforderliche Hitze und das zur theilweisen oder gänzlichen Entfernung des Antimons aus dem Blei dienende Reagens liefert. Enthält das Blei Kupfer, und ist es dabei frei von Antimon, so wird es mit einer Quantität Schwefelblei zusammengeschmolzen, welche dem vorhandenen Kupfer etwas mehr als äquivalent ist; letzteres wird dadurch in Schwefelkupfer verwandelt. Dieses Schmelzen wird in einer reducirenden Atmosphäre ausgeführt. Der Schwefel des Schwefelbleies tritt an das Kupfer; das Blei reducirt sich, und das entstandene Schwefelkupfer verschlackt sich. Das auf diesem Wege vom Kupfer befreite Blei ist rein und kann daher zum Oxydiren von neuen Portionen Erz oder zu beliebigen anderen technischen Zwecken verwendet werden. (Anstatt des Schwefelbleies kann man auch Bisulfurete und Polysulfurete der Alkali- und Erdmetalle, sowie quilsulfurete und Bisulfurete mancher Schwermetalle zur Entkupferung des

Bleies benutzen, da das Kupfer durch diese Zuschläge in Sulfuret umgewandelt wird.) Das erhaltene Schwefelkupfer kann nach dem Rösten mittelst des jetzt allgemein üblichen Verfahrens reducirt werden. Silberhaltiges Blei, welches nach dem jetzt üblichen Verfahren aus antimonischweifligen Erzen reducirt worden ist, behandelt Tessié auf dieselbe Weise mit dem besprochenen Gas-Löthrohre. Nachdem das vorhandene Antimon durch Oxydation aus dem Blei, in welchem alles Silber zurückbleibt, entfernt worden ist, wird dieses Blei der Treibarbeit unterworfen, und dadurch das Silber gewonnen. Die erhaltene Glätte wird als solche in den Handel gebracht oder wieder zu Blei reducirt.

Das Wesentliche des neuen Verfahrens besteht mithin:

1) in dem Verfahren zum Rösten und Siliciren (Verschlacken) der silber- oder goldhaltigen einfachen und complexen Sulfurete, Sulfarsenide und Sulfantimonide; 2) in der mehrfach wiederholten Behandlung der silber- und goldhaltigen Silicate mit einem Bade von flüssigem Blei, wodurch die Silicate vollständig entsilbert, bezüglich entgoldet werden, während das Blei mit den Edelmetallen vollständig angereichert wird; auf diese Weise wird durch ein einziges Abtreiben derselbe Zweck erreicht, welcher nach den besten der jetzt gebräuchlichen Methoden mehrere Treiben erfordert; 3) in dem Verfahren, mittelst dessen, nachdem die in den entsilberten und entgoldeten Silicaten enthaltenen Blei-, Antimon- und Kupferoxyde zu Metall reducirt worden, das Blei von dem mit ihm verbundenen Kupfer durch Zuschlagen einer äquivalenten Menge Schwefelkupfer, vom Antimon aber mittelst des Knallgas-Löthrohres, bei gleichzeitiger Anwendung einer geringen Menge Schwefelblei, befreit wird; 4) in der Anwendung dieser verschiedenen Methoden zur vollständigen oder theilweisen Behandlung von Kupfersteinen und silber- und goldhaltigem Rohkupfer, von antimonischen Bleierzen und silber- und bleihaltigen Antimonerzen. —

J. M. Adams<sup>1)</sup> schildert den sogenannten Washoe-Process (Pfannenamalgamation<sup>2)</sup> mit Reagentien), wie er in Owyhee (Idaho) ausgeführt wird. Die erforderlichen Chemikalien sind Kupfervitriol, schwefelsaures Eisenoxyd, Salmiak, Schwefelsäure, Potasche und Cyankalium, obgleich eine chemische Wirkung auch dem Quecksilber, den eisernen Pfannen, der Reibung auf den mahlenen Oberflächen und der Hitze, durch die Zuführung von Dampf, zuzuschreiben ist. Die genaue Bestimmung des Erfolges einiger von diesen Chemikalien ist noch eine streitige Frage. Adams spricht sich im Wesentlichen über den betreffenden Gegenstand und in Bezug auf die Owyhee-Erze folgendermassen aus:

Er glaubt nicht, dass Salz allein das Erz in den Pfannen chlorire, obgleich es eine Art anregender Einwirkung auf die Amalgamation ausübt, da er zu seiner eigenen Ueberzeugung verschiedene Chargen desselben Erzes mit nichts als Quecksilber und mit nichts als Salz und Quecksilber verarbeitet hat.

1) J. M. Adams, Engineering Vol. XI Nr. 5; Berg- und hüttenm. Zeitg. 1871 p. 277.

2) Vergl. Jahresbericht 1863 p. 119, 134.

Er findet indess, dass die Einwirkung, obgleich entschieden günstig, doch nicht sehr stark ist. Er ist geneigt aus diesen Beobachtungen zu folgern, dass das Salz zersetzend wirkt und daher gewisse Mineralien in dem Erze in Chlorverbindungen verwandelt werden, möglicherweise Blande und Bleiglanz, und dass diese Mineralien untergeordnete Bestandtheile des Erzes ausmachen. Schwefelsaures Kupferoxyd, wenn es allein dem Quecksilber in der Pfanne hinzugefügt wird, unterstützt die Amalgamation, indem das schwefelsaure Kupferoxyd durch die Berührung mit dem Eisen der Pfanne zersetzt wird und sich metallisches Kupfer bildet; das letztere setzt die Entmischung des bereits theilweise zersetzten Schwefelsilbers im Erze fort. Aber diese Wirkung erstreckt sich nicht auf die vollständige Reduktion des Schwefelsilbers, welche in der That nicht vollendet werden kann, weder durch Salz noch durch schwefelsaures Kupfer allein. Diese zwei Chemikalien zusammen werden indess zu einem stark reducirenden Agens, dem Kupferchlorür. Adams findet, dass diese Substanz, in der gehörigen Quantität und zur geeigneten Zeit angewendet, die silberhaltigen Mineralien vollständig reducirt, ausgenommen diejenigen, welche Antimon enthalten, welches durch Salz und schwefelsaures Kupfer, selbst wenn sie vereinigt wirken, nicht angegriffen wird. Den Erfolg von schwefelsaurem Eisenoxyd und Ammoniaksalz zu erforschen, hat er unterlassen. Schwefelsäure wird bis zu einem gewissen Grade Schwefeleisen und Schwefelkupfer zersetzt, wodurch etwas Gold frei gemacht; auch greift sie in ähnlicher Weise die silberhaltigen Verbindungen von Eisen, Blei und Kupfer an, welche kein Antimon enthalten. Ueberdies, wenn Kerosene, Theer oder Maschinen-Schmiere in die Pfanne mit dem Erzbrei gelangen, wird die Schwefelsäure sie zerstören und so die Vereinigung des Quecksilbers verhüten, welche der Amalgamation nachtheilig ist. Diese Säure dient also dazu die Oberfläche des Eisens der Pfanne rein zu erhalten, was die ungestörte Ausübung der reducirenden Wirkung sehr unterstützt. Häufig sind Talg, Fett und Enden von Kerzen schon in den Gruben dem Erze beigemischt und kommen so mit in dem Erzbrei, wo, wenn nicht dagegen eingewirkt wird, sie das Quecksilber überziehen. Der Gebrauch der Potasche in der Pfanne zerstört das Fett und häufig hebt sich, wenn die Charge zu dem Bodensatz gezogen wird, ein dicker Schaum, wie weiche Seife auf die Oberfläche der Flüssigkeit, während das Quecksilber vollkommen rein und wie ein Spiegel glänzend daraus hervorgeht. Cyankalium hat einen vortheilhaften Effekt in der Pfanne, aber dessen Gebrauch in der angemessenen Quantität ist bei den jetzigen Preisen zu theuer. Es mag indess mit Vortheil angewendet werden, um das Quecksilber zu reinigen und es zu vereinigen, wenn es fließt oder sich zu Körnern bildet. Der Mühlen-Process zu Owyhee ist im Wesentlichen der Washoe-Process. In der Owyhee-Mühle wird das Erz in einer Quetschmaschine gröblich zerbrochen und dann den Stampfwerken überliefert, wo es pulverisirt und mit Wasser gemengt und — danach durch Siebe geschlagen wird, die 144 Löcher auf dem Quadratzoll haben; hiernach kommt es in die Wassertröge. In diesen setzt sich der Erzbrei und das Wasser geht durch andere Niederschlagsbehälter zu den ausserhalb der Mühle liegenden Schlamm-Reservoirs, deren 5 vorhanden sind. In diesen

werden die leichten Schlammtheile abgesetzt und mittelst Schienenweg, Flaschenzug, Seil und Wagen behuf weiterer Behandlung wieder nach der Mühle zurückgefahren. Der Erzbrei wird mit Karren von den Wasserbehältern zu den Pfannen gebracht. Hier wird er gemischt, gemahlen und 6 Stunden lang amalgamirt, wobei Dampf und Chemikalien angewendet werden, um den Process zu unterstützen. Von den Pfannen kommt die Charge in die Niederschlags-Gefässe, von da in die Aufrühr-Vorrichtungen, hiernach in Hungerford's Concentratoren und Evan's Riffelisen; und endlich gehen die Abfälle über einen Strang von Filz. Der durchschnittliche Austrag dieser Mühle, ohne die Resultate der nochmaligen Bearbeitung der Schlammfolge in Rechnung zu ziehen, ist 92 Proc. der Feuerprobe. Dies muss sicherlich für eine sehr vortheilhafte Anwendung des Washoe-Processes im Lande Zeugniß ablegen. Der Charakter der Erze erleichtert ohne Zweifel ihre Reduktion in ökonomischer Beziehung, aber die ausserordentliche Wirksamkeit der Mühle ist sicherlich zum grossen Theile zuzurechnen der gut construirten Maschinerie und der höchst geschickten Leitung.

Kerpely<sup>1)</sup> berichtet über die Silberextraction aus Schwarzkupfer durch kalte Kochsalzlauge bei der Tajovaer Kupferhütte in Ungarn. Der Erfolg beruht wesentlich darauf, dass die kalte Kochsalzlauge das gleiche Lösungsvermögen für das Chlorsilber, sowie die der Entsilberung günstigen Chloride des Eisens und Kupfers besitzt, wie die bisher allgemein angewendete heisse Chlornatriumlösung bei einer Temperatur von 50 bis 60° R., hingegen die Chloride des Bleies und Antimons bedeutend weniger zu lösen fähig ist.

Zur Entsilberung durch die Extraktion gelangen bei dieser Hütte: Die bleilosen Altgebirger Schwarzkupfer mit einem Metallhalte von 80—84 Proc. Kupfer, 0,3—0,86 Münzpfd. Silber und 3—7 Proc. Antimon; die bleihaltigen, in Tajova durchgestochenen Rostkupfer von den hier eingelösten Kupferlechen der kgl. Silberhütten Neusohl, Zarnowitz und Schemnitz mit einem Halte von:

70—80 Proc. Kupfer, 0,2—0,25 Mpf. Silber und

9—12 Proc. (bis 15 Proc.) Blei;

ferner die Cementkupfer vom k. k. Hauptmünzamt in Wien mit einem Halte von:

40—60 Proc. Kupfer und

0,5—2,8 Mpf. Silber.

Die Altgebirger Schwarzkupfer, so wie die aus den Silberhüttenlechen hier erzeugten bleiischen Rostkupfer werden vorläufig in der bekannten Art zerkleinert, indem beim Rostdurchstechen derselben das abgestochene Schwarzkupfer nach dem Abheben des Oberlechens, während des Ueberganges in den breiartigen Zustand, durch eiserne Löffel auf eine eiserne Platte gegeben und vertheilt und hier durch das Ofenpersonal mittelst hölzerner Hämmer rasch zerrieben wird. Das so zerkleinerte Kupfer wird gesiebt und

1) Kerpely, Aus der Ungar. Berg- und hüttenm. Zeit. durch Berg- und hüttenm. Zeit. 1871 p. 190, 285.

gleich sortirt und gelangt das Mittelgrobe (bis zur Linsengrösse) zur **Mühl-** das Grobe (bis zur Bohnengrösse) zur Stampfe.

Das abgeseibte, grobe, geriebene Schwarz- und Rostkupfer wird **durch** sechs schmiedeeiserne schwere Pocheisen, deren jedes ohne Armirung **80 Pfd.** und mit selber **160 Pfd.** wiegt, in einem Pochwerke theilweise auf jene **Korn-** grösse gebracht, welche zur Röstung erforderlich ist. Das ablaufende **Kupfer** wird durch ein Sieb mit **49 Maschen** auf **1 Quadratzoll** gelassen und **an** dem durchgehenden kleinen Kupfer vermittelst eines Handsiebes mit **1024 Maschen** auf **1 Quadratzoll** die Mühlgröbe vom Mehle getrennt. Die **Mühl-** gröbe von der Stampfe, sowie die unmittelbar beim Kupferzerreiben **abge-** siebte gelangt zur Kupfermühle. Die Mühlsteine, Läufer und Bodensteine sind aus Mühlsteinporphyr, jedoch jeder mit einer **3 Zoll** starken gusseisernen Platte, welche mittelst **3** versenkten Schrauben am Steine befestigt sind, montirt, welche Platten demnach eigentlich das Rohkupfer zermahlen. Das Mahlen der Röstgrauen und der Wiener Cementkupfer geschieht zwischen gewöhnlichen Mühlsteinen ohne Eisenplatten. Das durch eine Lutte in den Siebkasten gelangende Mehl fällt durch ein Messingsieb mit **1024 Maschen** auf **1 Quadratzoll**, wodurch der zur Repetition gelangende Kupfergries vom feinen Mehle getrennt wird. Der wichtigste Zweig des Extraktionsbetriebes ist der Röstprocess, welcher in einem doppelherdigen Röstofen ausgeführt wird. Bei Bildung der Beschickung für die Röstung werden nachstehende Grundsätze im Auge behalten: *a)* Der durchschnittliche Bleihalt der Kupfermehle für die combinirte Extraktion soll **7 Proc.** nicht übersteigen; *b)* die durchlaufenden Nebenprodukte sollen möglichst im Verhältnisse des Abfalles den einzelnen Röstpartieen gleichmässig zugetheilt werden; *c)* die Röstpartien sucht man aus den vorrätthigen verschiedenen Kupferposten, so weit als thunlich, im Verhältnisse des Gewichtes derselben gleichmässig zusammenzustellen. Die auf diese Weise in der Regel aus **400 Pfd.** Rohkupfer und **50 Pfd.** Nebenprodukten, also zusammen im Gewichte von **450 Pfd.** Mehl bestehenden Partien werden je nach dem Silber- und Bleihalte mit **9 bis 10 Proc.** gemahlenem Fabrikssalz sorgfältig gemengt, in die obere Röstofenetage eingetragen.

Der Process der Vorröstung erfolgt in der oberen Etage, nachdem die Mehle bei gut geleitetem Gange sich in der Regel gegen das Ende der ersten Stunde zu entzünden beginnen bei Einhaltung einer dunklen Rothglühhitze, wobei dieselben ununterbrochen mittelst gusseiserner Röstrechen fleissig gekrählt und dabei jede Stunde gewendet werden. Es muss dabei besonders darauf geachtet werden, dass die Entstehung von zusammenbackenden Röstgrauen möglichst beschränkt werde, da dieselben die Bildung des Chlorsilbers hindern und die Kosten erhöhen. Ein Abkühlen der Mehle gegen das Ende der Vorröstung wird durch Zuthellung von etwas Kohlenstaub beseitigt. Die Dauer der Vorröstung, sowie der ganzen Röstzeit hängt von der Menge der zugetheilten bleiischen Rostkupfer, welche hier in der Regel **50 Proc.** nicht überschreiten darf, — von der Grösse des durchschnittlichen Silberhaltes, der sich höchstens auf **0,4 Mpf.** berechnen soll, sowie von dem Halte der Kupfer an Antimon ab; die Vorröstungsdauer variirt demnach

zwischen 5—7 Stunden. Von wichtigem Einflusse bei der Röstung ist das Verhalten des Bleies, welches als Bleioxyd bei etwas höherer Temperatur leicht schmilzt und so das Silber einhüllt, andererseits bei der Grösse des Inhaltes im Vergleiche gegen die geringe Silbermenge sehr viel Chlor zur Bildung von Chlorblei an sich zieht und so ebenfalls zur Umhüllung des Chlorsilbers durch Chlorblei Veranlassung giebt. Nach vollendeter Vorröstung werden die Mehle durch den geöffneten Kanal mit einer Krücke in die untere Etage gezogen.

Im unteren Herde erfolgt die Garröstung und vollständige Chlorirung des Silbers bei höherer, auf kurze Zeit bis zur starken Rothglühhitze steigender Temperatur. Die vorgerösteten Mehle werden im unteren Herde gleichmässig vertheilt und werden erst hier jene silberreichen Mehle eingetragen, die man möglichst kurze Zeit der Röstung unterziehen will, z. B. die Wiener Cementkupfer, Silberschlamm u. dgl. Sie nehmen bald eine mittlere Rothglühhitze an, in Folge der höheren Temperatur des unteren Ofens. Ohne Feuerung werden dieselben durch  $2\frac{1}{2}$  bis  $3\frac{1}{2}$  Stunden fleissig gekrählt und jede Stunde gewendet. Um die gebildeten antimonigsauren und antimon-sauren Metalloxyde zu zersetzen und das reducirte Antimon zu verflüchtigen, so wie das so frei werdende Silber dem Chlorgase zugänglich zu machen, werden während dem mit einer eisenblechernen Schaufel 4 Proc. Kohlenstaub in drei Theilen in Pausen von je  $\frac{1}{2}$  Stunde über die Mehle gleichmässig eingetragen und eingemengt. — Hierauf beginnt die Feuerung zur Durchführung der Garröstung, welche  $\frac{1}{2}$  bis 2 Stunden dauert. Dieselbe wird steigend unter stetem fleissigen Krählen, Zerkleinern der gebildeten Röstgrauen mit dem Rostreckenkopfe und öfterem Zusammenziehen der Mehle auf einen Kamm mittelst des Röstrechens derart geleitet, dass man anfänglich abwechselnd gespaltenes Holz und Reisigbündel verwendet, zuletzt jedoch zur Erzielung der nöthigen Temperatur (starke Rothglühhitze), während welcher die Mehle sich kurze Zeit weich anzufühlen beginnen, nur mehr Holz aufgegeben wird. Die Garröstung bezweckt die Zersetzung der gebildeten Salze und Chloride des Kupfers und Eisens in basische Salze und Oxyde. Nach vollendeter Garröstung wird die Feuerung eingestellt und die Partie unter fortwährendem Krählen durch  $\frac{1}{2}$  Stunde abgekühlt, wonach sie auf einen Kegel zusammengezogen und so durch die letzte  $\frac{1}{2}$  Stunde der Einwirkung der Chlordämpfe überlassen wird. Die abgekühlten garrerösteten chlorirten Mehle, welche durch die Oxydation und Chlorirung im Gewichte um 30 bis 33 Proc. zugenommen haben, werden mit einer Krücke in einen eisenblechernen Mehlkasten gezogen und auf den Kühlplatz gelaufen, wo sie auf Eisenplatten gestürzt und zur weiteren Abkühlung auseinandergezogen werden. Nach der Abkühlung auf beiläufig  $100^{\circ}$  C. werden die Mehle durch ein mes-singenes Cylindersieb gesiebt und so die zusammengebackenen Röstgrauen von dem gut gerösteten feinen Mehle getrennt.

Der Abfall der Röstgrauen ist ungleich und variirt zwischen 8 bis 12 Proc. Sie werden gemahlen und als durchlaufendes Nebenprodukt den Röstpartien zugetheilt. Zur Garröstung wird die Temperatur so weit als möglich niedergehalten, um den Chlorsilberverlust auf das Minimum herabzusetzen.



Der zur Gewinnung des Silbers dienende Apparat ist insofern gegen früher modificirt, dass die ganze, entbehrlich gewordene gemauerte Pfannenheizung sammt den kostspieligen grossen Kupferpfannen wegfällt und ebenso alle früheren Vorrichtungen zum Warmhalten der Lauge und Ableitung der Dämpfe unnöthig werden. Für die Bottiche genügt gegenwärtig Tannenholz. Zur Auslaugung des Chlorsilbers befinden sich im Extraktions-Lokale in 2 Systemen zu je 9 Bottichen 18 Auslaugungsbottiche, von denen jeder mit einer Filtrirvorrichtung versehen ist, aus der Röhrenleitung durch 2 Pipen die erforderliche Lauge und das Aussüswasser erhält und durch 2 Pipen die Silberlauge in die Silberfällung und das Aussüswasser in die Kupferfällung abgibt.

Die Chlornatriumlösung soll bei einer Dichte von  $22^{\circ}$  B. eine Temperatur von  $12-18^{\circ}$  C. zur vollständigen Lösung des Chlorsilbers haben, welche Temperatur bei kalter Jahreszeit ohnehin im Lokale für das Arbeitspersonal erhalten werden muss, daher eine eigene Erwärmung der Salzlauge fast nie erforderlich wird. Versuche im Kleinen haben nachgewiesen, dass die Salzlauge auch noch bei  $7^{\circ}$  C. gut das Chlorsilber löse, bei noch minderer Temperatur aber die Lösungsfähigkeit abnimmt. Die chlorirten abgeseibten feinen Mehle einer jeden Partie werden in einen Auslaugungsbottich eingetragen und an der Oberfläche ausgeglichen; es wird hierauf der hölzerne durchlöchernte Schwimmer aufgelegt, die Pipe im Laugenrohre geöffnet und so die Laugencirkulation ununterbrochen erhalten. In Folge der Wärme der Mehle steigt anfänglich die Temperatur der Lauge auf  $30-33^{\circ}$  C., stellt sich jedoch bald auf den normalen Stand. Die Lauge löst in den ersten 2 Stunden das meiste Chlorsilber, worauf dieselbe im Silbergehalte allmählig abnimmt, bis sie in der Regel in der 30. bis 35. Stunde nur noch eine Silberspur auf der längere Zeit dem Laugenstrahle ausgesetzten blanken kupfernen Probenplatte zeigt. Wenn bei wiederholter Probe auch keine Spur von Silber mehr bemerkbar ist, wird die Laugencirculation abgesperrt, und nach dem gänzlichen Abflusse der Lauge kaltes Wasser zur Aussüsung der letzten Spuren an Chlorsilber und Lauge eingeleitet. Die kalte Lauge löst eben so schnell das Chlorsilber, wie die heisse, und ist daher die Dauer der Auslaugung in beiden Fällen immer gleich gross. Die kalte Lauge bewahrt auch eben so lange ihre Reinheit und Lösungsfähigkeit, wie die heisse, indem die Erfahrung bisher zeigte, dass erstere bei ununterbrochener Verwendung durch 9 Monate noch vollkommen extraktionsfähig und wenig verunreinigt war. Nach einer vorgenommenen Analyse enthielt eine genommene Probe folgende Bestandtheile:

Chlorblei . . . . .	0,77
Chlorsilber . . . . .	Spur
Chlormangan . . . . .	Spur
Chlornatrium . . . . .	90,73
Chlormagnesium . . . . .	0,35
Schwefels. Kupferoxyd . . . . .	0,70
Schwefels. Eisenoxydul . . . . .	0,27
Schwefels. Kalk . . . . .	1,07
Schwefels. Natron . . . . .	5,46
Schwefels. Zinkoxyd . . . . .	Spur
Zusammen	99,35

Die entsilberten Kupferrückstände werden sorgfältig gemengt, hiervon von jedem Bottiche eine genaue Durchschnittsprobe genommen und diese auf Silber untersucht. Bei regelmässigem Gange variiert der Silbergehalt der armen Rückstände je nach der Art und dem Silbergehalte der entsilberten Kupfer zwischen 0,005 bis 0,010 Mpfd. Vielfache Versuche, die mit kalter Lauge extrahirten Rückstände mit heisser Lauge dann noch weiter auszulaugen, waren stets erfolglos und beweisen, dass die Auslaugung des Chlorsilbers durch kalte Lauge vollständig erfolge. Die Rückstände gelangen zur Gewinnung des Kupferinhaltes zum Reduktionsprocesse.

Aus den gleichzeitig im Gange befindlichen 6 bis 8 Laugenbottichen gelangt die Silberlauge durch 3 Laugenluten in eine Sammelutte und aus dieser in 6 Fäll-Systeme, deren jedes aus 3 etagenförmig untereinanderstehenden kleineren mit Filtrirvorrichtungen versehenen Silberfällbottichen besteht. Jeder Fällbottich der zwei oberen Etagen enthält auf dem Filtrum eine Lauge von Kupfergranalien, die untere Bottichreihe enthält übereinander 2 Lagen vom Granalienkupfer. Ausserdem hat jeder Fällbottich der zwei oberen Reihen ein Laugenüberfallsrohr, um bei stärkerem Laugenzufusse, oder langsameren Laugendurchzuge, in Folge der zunehmenden Silberlage, die Lauge in den nächsten Bottich abzuleiten. Die untere Bottichreihe hat jedoch nur Pipen zum Laugenabflusse, da die ganze Lauge dieselben zur vollständigen Entsilberung passiren muss. Die Silberlauge giebt beim Durchzuge durch die Kupfergranalien der Fällbottiche das Silber unter Bildung von Kupferchlorid in der Form einer dichten filzartigen, oft bis 2 Zoll starken, aus feinen Krystallen bestehenden Schicht ab, und soll beim Abfliessen aus der 3. Fällbottichreihe ganz silberfrei sein, weshalb sie in kurzen Zwischenräumen durch kupferne Probeplättchen auf ihren Silberhalt geprüft wird. Das gefällte Cementsilber wird beim langsamer werdenden Laugendurchzuge in gewissen Zeiträumen ausgenommen, das Silber in einem Siebe durchgewaschen und das so erhaltene feine Cementsilber von dem noch enthaltenen basischen Eisenchloride durch wiederholtes Auswaschen mit Wasser getrennt. Das zurückbleibende reine Cementsilber wird durch Auspressen vom Wasser möglichst befreit, in Kugeln geformt und kommt zum Einschmelzen. Der decantirte silberreiche Schlamm wird in einem kleinen Fasse amalgamirt, das Amalgam in einer Retorte ausgeglüht und das Glühsilber eingeschmolzen. Der elektrochemische Process der Silberfällung erfolgt bei kalter Lauge ohne Störung und reiner als bei heisser Laugung, weshalb auch das erzeugte eingeschmolzene Extraktionssilber einen höheren Silberfeinbalt von 0,982 Mpfd. ausweist. Es erklärt sich dieses dadurch, dass die kalte Chlornatriumlösung gerade jene Chloride, die ungünstig auf die Fällung einwirken, weniger zu lösen vermag.

Das aus den gerösteten Kupfermehlen in den Auslaugebottichen durch die Lauge gelöste, sowie das in den Fällbottichen in die Lauge übergehende Kupferchlorid, wird in einem aus 26 Fällluten bestehenden Kupfergefällsysteme durch metallisches Eisen zersetzt, das gefällte Cementkupfer mit Wasser ausgewaschen, gepresst, getrocknet, gemahlen und wegen seinem geringen Silberhalte als durchlaufendes Nebenprodukt, den Röstpartien zu-

getheilt, Der Silberhalt des Cementkupfers ist bei kalter Laugung bedeutend kleiner als bei heisser und erreicht selten die Hälfte des früheren Silberhaltes. Die nach vollständiger Fällung des Kupfers aus dem Fällsysteme abfliessende Lauge gelangt in das grosse Laugenbassin und von da in den Pumpenbottich, aus demselben wird sie durch eine Laugenpumpe in ein kleines Reservoir im Extraktionsaale gehoben, von wo sie ihre Circulation zur weiteren Silberlösung fortsetzt. Es ist bemerkenswerth, dass bei Anwendung von kalter Lauge nicht nur das ganze Extraktionslokal und das Arbeitspersonal von den früher unvermeidlichen Dämpfen verschont bleibt, sondern auch alle Holzgefässe, Laugenleitungen und auch die Pumpe viel weniger abgenutzt werden. Das Ausglühen des Amalgams und das Einschmelzen des Cementsilbers geschieht in der gewöhnlichen bekannten Weise. Durch die kalte Silber-Extraktion sind seit Einführung desselben im Jahre 1867 bis Schluss 1870 entsilbert worden: 10977 Ctr. 91 Pfd. Schwarzkupfer und bleiische Rostkupfer; hiervon allein bleiische Rostkupfer mit einem Bleihalte von 4—19 Proc. : 4177 Ctr. 25 Pfd.

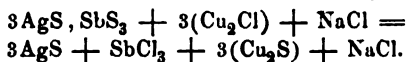
L. Eich<sup>1)</sup> (in Bolivia) schildert Kröncke's Verfahren der Amalgamation in Copiapo (Chile). Die seit Anfang des verfloßenen Jahrzehntes von Kröncke ausgebildete und ihm in Chile privilegierte Methode zur Zugutemachung von Silbererzen hat in den betreffenden technischen Kreisen der ganzen Westküste Südamerikas, besonders seit dem Bekanntwerden der ausgezeichneten Resultate, solches Aufsehen erregt, dass es wol von Interesse sein möchte, wenn etwas über dieselbe veröffentlicht würde, und dies um so mehr, als die Principien, auf welchen der ganze Process beruht, mehr oder weniger noch unbekannt zu sein scheinen und der Erfinder aus geschäftlichen Rücksichten nichts darüber veröffentlicht hat.

Ehe wir auf den Process näher eingehen, sei zuvor erwähnt, dass die in Copiapo durch Amalgamation zu Gute gemachten Erze hauptsächlich aus gediegen Silber, Chlor-, Jod- und Bromsilber, lichtem und dunklem Rothgültigerz, Polybasit, Silberglanz und seltener aus Kupfersilberglanz, Schilfgläserz bestehen und mit Jurakalk und -Mergel, Diabas, Porphyry, Kalkspath, Baryt, Gyps, Amianth, Kaolin und in oberen Teufen mit eisenschüssigem Thone als Gangmasse vorkommen. Die erstgenannten Erze, als: gediegen Silber, Chlor-, Jod- und Bromsilber — sogenannte *metales calidos* — haben natürlich nie Schwierigkeiten für eine vollständige Amalgamation geboten, dagegen verursachten die übrigen Erze, die Schwefel-, Arsen- und Antimonverbindungen — die sogenannten *metales frios* — bei allen den vielen Verfahrungsweisen in der Zugutemachung immer bedeutende Verluste in den Rückständen. Auf die Zugutemachung dieser reichen Rückstände und später ganz allgemein auf die schwefel-, arsen- und antimonhaltigen reinen Silbererze basirte Kröncke sein Verfahren.

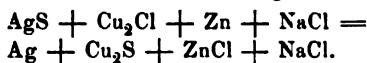
Die von dem Verf. angestellten Versuche geben über die Vorgänge bei dem in Rede stehenden Prozesse folgenden Aufschluss:

1) L. Eich, Berg- u. hüttenm. Zeit. 1871 p. 29; Dingl. Journ. CC p. 214; Polyt. Centr. 1871 p. 373; Chemic. News 1871 Nr. 603 p. 287.

a) Wenn man Rothgültigerz in feingemahlenem Zustande mit einer heissen concentrirten Lösung von Kupferchlorür und Chlornatrium digerirt, bemerkt man alsbald eine chemische Reaktion: das Pulver wird schwarz. Die Analyse des Pulvers ergiebt Bildung von Schwefelsilber und Kupfersulfuret, während Antimonchlorid sich in Lösung vorfindet. Die Reaktionen, die bei diesem Prozesse stattfinden, sind folgende:



b) Behandelt man nun das so eben erhaltene Schwefelsilber mit denselben Reagentien, d. h. Kupferchlorür und Chlornatrium in heisser Lösung und bringt Zink hinzu, so erfolgt eine fast augenblickliche Bildung von metallischem Silber. Die Reaktionen sind folgende:



Wahrscheinlich wirkt das Zink als elektropositives Metall prädisponirend auf den gegenseitigen Austausch der Atome des Schwefelsilbers und des Kupferchlorürs der Art, dass sich Kupfersulfuret und Chlorsilber bilden, welches letztere in statu nascenti durch's Zink unter Bildung von Zinkchlorür und Silber zersetzt wird.

Operirt man mit dem im ersten Versuche erhaltenen sehr fein zertheilten Schwefelsilber, so ist die Wirkung der Agentien fast eine momentane, und nirgends eine vorhergehende Bildung von Chlorsilber zu beobachten. Macht man jedoch den Versuch mit einem Stückchen Silberglanz in Contact mit einem Stückchen Zink, so bildet sich auf den Schnittflächen des Silberglanzes eine matte, weisse Schicht, die für Chlorsilber zu halten ist und die erst bei längerer Einwirkung des Zinkes ein metallisches Aussehen annimmt. Wendet man bei dem *sub b* beschriebenen Versuche noch Quecksilber an, so geht die Reduktion des Silbers noch schneller vor sich unter gleichzeitiger Amalgambildung. Statt Zink kann auch Blei dienen, und wirken beide in Form von Amalgam am kräftigsten. In der Praxis stellen sich manche Schwierigkeiten ein, welche jedoch, sobald man sich klar darüber geworden, ob auf die Erze, Zwischenprodukte oder Rückstände der Process überhaupt a priori anwendbar ist, leicht überwunden werden können.

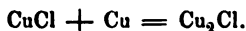
Als Hauptpunkte dieser Zugutemachungsmethode sind hervorzuheben:

1) Die Anwendung von heisser, concentrirter Lösung von Kupferchlorür und Kochsalz, von letzterem hauptsächlich, um eine grössere Menge von Kupferchlorür in Lösung zu halten und die Bildung basischer Kupfersalze zu vermeiden.

2) Die Anwendung völlig trockenen, fein gemahlenen Erzes, damit es die Lösung leicht einsauge und von derselben vollständig imprägnirt werde. Nasses Erz und Erzschlamm verursachen Bildung von basischen Salzen und dadurch Verlust an wirksamem Kupferchlorür und endlich auch eine unvollständige Imprägnation.

3) Anwendung von Kupferchlorür und von Blei und Zink in Verbindung mit Quecksilber als Amalgam in solchen Quantitäten, dass die unter a und b

angeführten Reaktionen vollständig stattfinden können, ohne dass zu viel Ueberschuss an den letzteren Metallen statt hat. — Da gewöhnlich Kupferchlorür im Ueberschuss anzuwenden ist, so wird letzteres durch Zink oder Blei zersetzt und Kupfer gebildet, welches in's Amalgam geht und dessen Entfernung, bei Anwesenheit grösserer Menge desselben, immer lästig ist. Kröncke behandelt sehr kupferreiches, durch einen Centrifugalapparat stark ausgepresstes und gemahlenes Amalgam mit heisser Kupferchloridlösung, um das Kupfer zu extrahiren. Dieses Verfahren gründet sich auf folgende Reaktion:



4) Von grossem Interesse ist es ferner, so viel wie möglich immer gleiches Material zu verarbeiten, da bei veränderlichem Erz immer vor der eigentlichen Zugutemachung einige Versuche mit kleinen Quantitäten gemacht werden müssen, indem selbst geringe Veränderungen in der Qualität der Erze, z. B. Auftreten anderer Schwefelungen, Anwendung grösserer Mengen der wirksamen Agentien bedingen. Gegenwart von nur wenig Zinkblende vertheuert schon sehr den Process, und grössere Mengen davon würden ihn ganz unmöglich machen, da die Kupferchlorürlösung augenblicklich von Zinkblende zersetzt wird.

Schliesslich sei noch bemerkt, dass die Hilfsmittel, die hier zu Gebote standen, sehr ungenügend waren und der Verf. seine Versuche auf die Zugutemachung von Rothgültigerz und Silberglanz beschränken musste. Es dürfte von Interesse sein, wenn diese Versuche wiederholt und auf andere Silbererze ausgedehnt würden, besonders aber das Verhalten der übrigen die Silbererze gewöhnlich begleitenden Schwefelverbindungen zu Kupferchlorür und deren Einfluss auf den Amalgamationsprocess untersucht würde.

A. H. Church und R. Warington<sup>1)</sup> machen Mittheilung über spröde gewordenes Silber. Ersterer nämlich untersuchte einen Gegenstand von Silber, welchen General de Cesnola neben anderen Metall- und Glasgegenständen in alten Gräbern auf der Insel Cypern gefunden hatte, und dessen Alter er auf mehr als 1500 Jahre anschlägt. Dieser Gegenstand, wahrscheinlich eine Schnalle, glich in seiner Form der Sichel des Mondes. Sein mittlerer, dickster Theil hatte ungefähr  $\frac{1}{4}$  Zoll Durchmesser; nach den beiden spitzig zulaufenden Enden hin verjüngte er sich allmählig. Er war fast überall mit einer schwarzen, halbmatalischen Kruste bedeckt, und unter derselben war eine weiche, pulverige, grane Substanz bemerkbar. Diese beiden Schichten, zusammen ungefähr  $\frac{1}{30}$  Zoll dick, konnte man leicht mit dem Fingernagel entfernen. Die unter denselben befindliche Masse erschien weiss, metallisch und gleichförmig, war aber ausnehmend spröde, so dass sie schon bei einem ganz schwachen Drucke in zahlreiche Stücke zersprang.

---

1) A. H. Church und R. Warington, Chemic. News 1871 May Nr. 600 p. 243 u. Juni Nr. 601 p. 253; Polyt. Centralbl. 1871 p. 916; Chem. Centralbl. 1871 p. 386.

In dem dickeren Theile des Gegenstandes, und nur in diesem, befand sich jedoch eine Art von Kern, welcher, obschon in der Farbe der Hauptmasse des Metalles ähnlich, grosse Zähigkeit und Dehnbarkeit besass. Dieser Kern, welcher sich nicht zerbrechen liess, verzüngte sich nach den Enden hin und endigte da, wo der Gegenstand nur noch ungefähr  $\frac{1}{8}$  Zoll dick war. Die äussere Kruste bestand aus fein zertheiltem metallischen Silber mit Spuren von Schwefelsilber und Chlorsilber und auch einer schwachen Spur von Jodsilber; Kupfer, anscheinend in der Form eines basischen Carbonats, war ebenfalls zugegen, nebst einer Spur von Gold. Die Hauptmasse des Gegenstandes bildete das erwähnte, ausnehmend spröde Metall. Dasselbe ergab folgende Zusammensetzung:

Silber . . . . .	94,69
Gold . . . . .	0,41
Kupfer . . . . .	3,43
Blai . . . . .	0,28
Antimon mit Spuren von Arsen und Wismuth	1,21
	<hr/>
	100,02

Der centrale, dehnbare Kern hatte genau dieselbe Zusammensetzung, wie das spröde Metall. Die Verschiedenheit der Eigenschaften dieser beiden Metallmassen beruht also nicht auf einer chemischen Verschiedenheit oder einer chemischen Veränderung, sondern auf einer molecularen Veränderung, welche im Laufe der Jahrhunderte eingetreten ist und bei den dünneren Theilen durch die ganze Masse sich erstreckte, in dem dicksten Theile aber einen spindelförmigen Kern unverändert übrig gelassen hat. In der ursprünglich homogenen Legirung entstand eine krypto-krystallinische Structur, welche die eigenthümliche Brüchigkeit des Metalles verursachte. Ein heftiger Schlag mit einem Hammer war im Stande, dasselbe zu Pulver zu zertheilen, während die spröde Masse durch Walzen oder gelindes Hämmern mit Leichtigkeit wieder in ihren früheren Zustand versetzt werden konnte. Das spec. Gewicht des spröden Silbers war 9,06; aber durch Walzen des Metalles stieg das spec. Gewicht auf 10,20. Es lag also keine chemische, sondern eine physikalische Veränderung vor. Dieselbe kann, mag sie nun durch lange anhaltende Veränderungen der Temperatur oder durch andere Ursachen entstanden sein, vielleicht auf die ähnliche Veränderung, welche man beim Eisen beobachtet hat, einiges Licht werfen. R. Warington weist seinerseits darauf hin, dass sein verstorbener Vater im Jahre 1843 bei der Untersuchung eines Stückes einer bei Bow gefundenen (römisch - britischen?) silbernen Urne ganz ähnliche Resultate erhalten habe, wie jetzt Church. Das Metall dieser Urne war aber so dünn, dass die ganze Masse desselben die moleculare Veränderung erlitten hatte und krystallinisch und spröde geworden war. R. Warington sen. sonderte die Kruste nicht von dem Metall ab, sondern analysirte das Ganze und erhielt dabei die nachstehend unter I aufgeführten Zahlen. Bringt man das Chlorsilber und das Eisenoxyd, welche der Kruste angehörten, in Abzug, und berechnet das Uebrige auf 100 Theile, so erhält man die Zusammensetzung des Metalles für sich, wie sie unter II angegeben ist.

	I	II
	Metall mit Kruste.	Metall für sich.
Silber . . . .	90,01	96,74
Kupfer . . . .	2,83	3,03
Gold und Verlust .	0,33	0,23
Chlorsilber . . .	6,12	—
Eisenoxyd . . .	0,71	—
	100,00	100,00

A. Schertel<sup>1)</sup> theilt die Resultate seiner Untersuchungen über die chemischen Veränderungen am Hildesheimer Silberfundement. An den im October 1868 aufgefundenen antiken Silbergefäßen<sup>2)</sup> war alle Dehnbarkeit und Zähigkeit verschwunden; die Bruchflächen hatten nicht mehr das sehnige Ansehen eines getriebenen Metalles, sondern zeigten sich meist körnig. Da einige Gramme kleiner Bruchstücke in den Besitz des Verf. gekommen waren, so stellte derselbe einige Versuche an, um die Ursachen dieser Veränderung aufzuklären. Die Aussenseite der Gefäße, wo sie von den Thonschichten, zwischen welchen sie eingebettet waren, berührt wurden, bedeckte eine Kruste Chlorsilber von wechselnder Stärke. Diese Schicht zeigte sich bei genauerer Betrachtung ungleichartig. Man unterscheidet zunächst auf dem Silber eine meist sehr dünne, fast schwarze Schicht, welche sich mit dem Messer nicht schneiden lässt, sondern zerbröckelt. Die Analyse ergab 87 Proc. Silber und 12,8 Proc. Chlor; das Halbschlorsilber enthält 85,89 Proc. Silber und 14,11 Proc. Chlor. Auf dieser Schicht liegt eine stärkere, an Farbe hellere, mit dem Messer schneidbare, welche sich schon durch ihr Ansehen als Hornsilber zu erkennen giebt; die Analyse wies 75,43 Proc. Silber und 24,51 Proc. Chlor nach. Zwischen dem Silberchlorür und dem noch unangegriffenen Metalle bemerkt man eine geringe Menge eines dunklen, wenig glänzenden Pulvers, welches im Königswasser sich löst und dann mit Oxalsäure einen purpurfarbigen Niederschlag giebt, also aus Gold besteht. Eines der Stückchen wog mit dem anhaftenden Chlorsilber 1,665 Grm., ohne dasselbe 1,150 Grm.; es waren also stellenweise über 25 Proc. des Metalles in die Chlorverbindung übergegangen. Im Folgenden theilt der Verf. unter I und II die beiden Analysen mit, welche er mit zwei verschiedenen Gefäßen angehörenden Stückchen des Metalles ausführte; die unter III angeführte Analyse ist einer aus dem Laboratorium zu Göttingen veröffentlichten Notiz entnommen:

	I	II	III
Silber. . . .	94,00	98,20	94,78
Gold . . . .	2,70	Spur	3,18
Kupfer . . . .	3,26	1,56	1,92

1) A. Schertel, Journ. f. pract. Chemie III p. 317; Dingl. Journ. CCI p. 52; Polyt. Centralbl. 1871 p. 858; Chem. Centralbl. 1871 p. 386.

2) Professor Sauppe in Göttingen wies nach, dass an eine Entstehung der bei Hildesheim gefundenen Silbergefäße zu einer anderen Zeit als im 1. Jahrhundert unserer Zeitrechnung nicht gedacht werden kann. D. Red.

Aus dem geringen Kupfergehalte kann man wol folgern, dass man eine mehr zufällige als absichtliche Legirung vor sich hat. Immerhin aber darf man in dem Kupfergehalte die erste Ursache der Veränderung, welche das Metall erlitt, suchen. Die Schicht Silberchlorür weist deutlich darauf hin, dass die Chloride enthaltenden, den Thon durchsickernden Wässer zuerst das Kupfer in Kupferchlorid umwandelten, und dass darauf das Kupferchlorid mit dem Silber Silberchlorür und Kupferchlorür bildete. Wenn das Kupferchlorür wieder zu Chlorid werden konnte, so vermochte es auf's Neue den Angriff auf das Silber zu unternehmen. Der aufliegende Thon liess die Flüssigkeiten in langer Berührung mit dem Metalle, und so konnte durch wenig Kupfer eine grosse Menge Silber in die Chlorverbindung übergeführt werden. Da der Thon ferner wie ein Filter das Chlorsilber zurückhielt, so bedingte er auch die starke Inkrustation der Gefässe. Der langsame Fortgang des Processes ermöglichte ferner, dass das Gold, nachdem die mit ihm verbundenen Silber- und Kupfertheilchen in Chlorüre verwandelt waren, sich als feines Pulver auf das noch unangegriffene Metall setzte.

Der Verf. hat ein Frankenstück zu dünnem Bleche gewalzt und einen Theil desselben sechs Monate lang in einer mässig starken Lösung von Kochsalz aufbewahrt. Als er es herausnahm, zeigte es sich, besonders an den dünneren Stellen, brüchig. 0,830 Grm. hatten 0,027 Grm. an Gewicht verloren. Der grüne Niederschlag am Boden des Gefässes löste sich in Salpetersäure unter Gasentbindung; die Lösung blieb weisslich getrübt. Nach dem Filtriren wurden durch Einleiten von Schwefelwasserstoff 0,023 Grm. Kupfer ausgefällt. Die Legirung hatte also 27,7 Proc. ihres gesammten Kupfergehaltes abgegeben. Da das Kupfer in stärkerem Verhältniss aus der Legirung heraus gegessen wird, so muss der innige Zusammenhang der Theilchen aufgehoben sein. Hieraus erklärt sich auch die Brüchigkeit der Gefässe, und man könnte von einer schlechthin „molecularen Veränderung“ Abstand nehmen. Die Praxis der Goldarbeiter bietet eine hierfür beweisende Erfahrung. Sie bedienen sich, um Goldwaaren zu färben, unter anderen einer Mischung von 4 Th. Kalisalpeter, 2 Th. Kochsalz und 3 Th. Salzsäure. Die beiden ersteren Bestandtheile werden mit wenig Wasser angemacht und so lange gekocht, bis die Masse fast dick ist; hierauf wird die Salzsäure zugegeben, und die zu färbenden Gegenstände werden kurze Zeit in die Mischung getaucht. Dauert die Einwirkung nur um Weniges zu lange, oder ist, was vor Allem Gefahr bringt, die Mischung zu dünnflüssig, so werden die Gegenstände brüchig. Diese Erscheinung ist wol nur durch den ungleichen Angriff zu erklären, welchem das Gold und das Kupfer der Legirung ausgesetzt sind.

A. Klaye und A. Deus<sup>1)</sup> fanden bei der Analyse eines schweizerischen Fünf-Rappen-Stückes<sup>2)</sup> aus dem Jahre 1850:

1) A. Klaye und A. Deus, Zeitschrift f. analyt. Chemie 1871 p. 202.

2) Vergl. die Analysen von Karmarsch, Jahresbericht 1855 p. 23.



Silber . . .	5,146
Kupfer . . .	58,920
Blei . . .	0,326
Kobalt . . .	0,286
Zink . . .	23,700
Nickel . . .	11,561
	<hr/> 99,939

### Gold.

N. S. Keith<sup>1)</sup> verbreitet sich über die Anwendung amalgamirter Kupferplatten bei der Goldamalgamation, welche die Gewinnung des Goldes so vereinfacht und so viel wohlfeiler gemacht hat, dass jetzt manche goldhaltigen Erze mit Vortheil gewonnen werden können, die früher die nothwendigen Ausgaben der Manipulation des alten Processes nicht aufbrachten. Mit Hülfe dieser Platten ist es in einer Mehrzahl von Fällen unnöthig geworden, das Erz einer besonderen Amalgamation nach der Pulverisirung mit all den sie begleitenden Ausgaben für Arbeit, Abnutzung der Maschinerie, Kraftaufwand, Verlust an Quecksilber etc., zu unterwerfen. Anstatt jener Manipulation tritt die Amalgamation, wie sie war, in demselben Apparat ein, welcher die Reduktion bewirkt und zwar in praktischer effectvoller Weise. Dies ist ganz bestimmt der Fall, wenn das Gold aus dem erdigen Muttergestein abzuschcheiden ist. Jedoch können diese Vortheile nicht in Anspruch genommen werden bei den Erzen, in welchen das Gold nicht frei vorkommt oder von Substanzen eingehüllt ist, welche die Berührung desselben mit dem Quecksilber verhüten. Die Hauptschwierigkeit, mit welcher der Mühlenarbeiter zu kämpfen hat, ist die Reinhaltung der Plattenoberfläche von Oxyden oder unlöslichen metallischen Salzen, da es durchaus nothwendig ist, sie glänzend und frei von jeder Haut oder Bedeckung zu erhalten, indem diese die leichte und sichere Berührung und Anziehung der Goldtheilchen und des Amalgams verhindern würde, wenn der Erzbrei darüber hingeht. Von einer neuen Platte kann man nicht erwarten, dass sie ohne Weiteres in diesem Zustande erhalten wird, da sie kaum für einige Stunden ohne Reinigung glänzend bleibt. Meist ist dieser Bedingung nicht eher zu entsprechen, bevor eine fest anhängende Schicht von Goldamalgam sich nicht mit der Platte selbst verbunden hat, was gewöhnlich erst nach Verlust von viel Gold, Arbeit und Zeit stattfindet. Silberplattirte und selbst goldplattirte Kupferplatten sind angewendet worden, haben aber nicht viel genützt, weil sie entweder unwirksam oder zu theuer waren. Die im Folgenden beschriebene Methode der Zugutmachung hat Verf. höchst erfolgreich gefunden, auch zu gleicher Zeit weniger kostspielig im Vergleich zur Silberplattirung. Compositionsplatten aus Kupfer mit einer kleinen Quantität Zink sind zwar sehr leicht zu reinigen und wirksam, aber sie kommen wegen ihrer leichten

1) N. S. Keith, Engineering Vol. XI 1871 April Nr. 14; Berg- u. hüttenm. it. 1871 p. 265; Dingl. Journ. CCI p. 334.

Zerbrechlichkeit zu theuer zu stehen. Diese wird durch die Vereinigung des Quecksilbers mit dem durch Zink verschlechterten Kupfer veranlasst.

Auf die gute Erhaltung der amalgamirten Kupferplatten influiren: die Qualität des Kupfers, das Verfahren bei der Platten-Amalgamirung, die Methode beim Reinigen der Platte, Reinheit des Quecksilbers, Reinheit des Wassers, Charakter des Erzes oder der Gesteinsart. Bei Auswahl der Platte nehme man nur das reinste und geschmeidigste Kupfer, frei von dunkeln, rauen Eisenflecken etc. Die Qualität, welche im Handel als Kupferschmiedekupfer bekannt, ist die beste Sorte. Man nehme nicht das Kupfer, welches mit besonderer Sorgfalt gewalzt ist, um die Oberfläche glatt und hart zu machen, da dieses das Quecksilber nicht so gut absorbiren wird, als das weichere, folglich mehr poröse, nach dem letzten Walzen ausgeglühte. Es ist am besten hinsichtlich Wirksamkeit und Ausdauer, Platten zu wählen, die nicht weniger als 3 Pfd. pro Quadratfuss wiegen; dickere sind noch besser. Zu den inwendigen Platten brauche man solche, welche 2 — 3mal so schwer sind, damit sie sich nicht so leicht biegen und aus ihrer Stellung gerissen werden. Kann man im Handel keine ausgeglühten Platten erhalten, so glühe man dieselben aus, indem die untere Seite so weit der Hitze ausgesetzt wird, dass Sägespäne, die auf der oberen Seite liegen, sich entzünden. Dies kann über einem Schmiedefeuere geschehen, am besten eignet sich aber dazu ein offenes Feuer von Holz oder Holzkohlen. Man möge sich sichern, dass jedes Theilchen der Platte der Hitze ausgesetzt ist.

Durch das Ausglühen wird die Platte weicher und porös und dadurch befähigt, mehr Quecksilber und Amalgam zurückzuhalten. Da die Wirksamkeit der Kupferplatten in gleichem Verhältnisse steht zu ihrer Fähigkeit das Quecksilber festzuhalten, so muss dieser Punkt sorgfältig beachtet werden. Hiernach richte man die Platte, indem man sie auf eine Tafel legt, mittelst eines hölzernen Klotzes und Hammers. Man schlage nicht mit dem Hammer direct auf die Platte, sondern lege den gut gerichteten Klotz unter, so dass die Kupferfläche nicht gedrückt oder irgendwie aus ihrer ursprünglichen Gestalt gebracht wird. Dann befestige man die Platte auf der Tafel mit eisernen Schrauben oder besser mit kupfernen Nägeln, die so lang sind, um bis an die untere Seite der Tafel zu reichen. In jedem Falle muss dafür gesorgt werden, dass die Köpfe der Schrauben oder Nägel mit der Oberfläche der Platte gleiches Niveau haben. Messingschrauben dürfen nicht gebraucht werden, da das Quecksilber sie bald durchdringt und die Köpfe so brüchig macht, dass sie keinen Halt mehr gewähren. Die geringste Unebenheit nach dem Befestigen mag dann noch durch den Gebrauch von Klotz und Hammer beseitigt werden.

Zunächst muss nun die Platte mit Holzasche und feinem Sand oder Abfällen mit Scheuerbürste oder groben Lumpen gescheuert werden. Schlechte Flecken sind noch besonders mit Asche und Sand und mit Hülfe eines kleinen hölzernen Klotzes wegzuscheuern. Das Scheuern ist fortzusetzen, bis die Oxydhaut völlig entfernt ist und bis der Glanz des metallischen Kupfers hervortritt. Kaustisches Natron, concentrirte Lauge oder Sodasalz kann statt der Asche angewendet werden, indem der Zweck vorliegt, alle Spuren vo-

Oel und Fett durch die Wirkung der Alkalien zu entfernen. Nach dem Abwaschen mit reinem Wasser trage man mit einer weichen Bürste oder Schrubber eine Lösung von Cyankalium auf, die aus  $\frac{1}{2}$  Unze Salz und 1 Pinte Wasser besteht. Die Platte wird dann durch Bürsten mit einem Gemenge von feinem Sand oder Abfällen oder gepulvertem Salmiak zu gleichen Theilen und einer kleinen Quantität Quecksilber gleichmässig amalgamirt. Während der Operation sprengt man so viel Quecksilber auf die Platte, als dieselbe absorbiren will, und Wasser genug, um die Mischung zu einem dicken Brei zu machen. Verf. hat auch Kalk in dieser Mischung, aber ohne wesentlichen Erfolg angewendet. Man lässt der Mischung etwa eine Stunde Zeit lassen auf der Platte zu verbleiben, wonach dieselbe mit reinem Wasser und einer Bürste abgewaschen wird; dann reibt man die Platte noch mittelst einer weichen Bürste mit Cyan-Natrium-Lösung und Quecksilber. Bei drei- oder viermaliger Fortsetzung dieser Behandlung hat die Platte hinreichend Quecksilber aufgenommen. Es ist gut, etwas feines Goldamalgam auf der Platte mittelst eines Tuchreibers einzureiben, der mit einer Lösung von Ammoniaksalz befeuchtet ist, in welcher das Verhältniss von 4 Unzen auf 1 Pinte Wasser obwaltet. Verf. hat Silber-Amalgam an Stelle des Gold-Amalgams mit ausgezeichnetem Erfolge gebraucht. Ersteres kann auf folgende Weise bereitet werden: Man löst ein Stück Silber (eine Münze wird entsprechen) in der möglichst kleinsten Quantität verdünnter Salpetersäure unter Erwärmen auf. Dann müssen die entstehenden Krystalle von salpetersaurem Silber in Wasser aufgelöst und ferner muss so viel Quecksilber in das Gefäss geschüttet werden, als nöthig, um das Silber in der Lösung zu reduciren und zu amalgamiren. Diese Reaktion ist in wenig Stunden vollendet. Man wäscht das Amalgam mit reinem Wasser, um alle Spuren von salpetersaurem Quecksilberoxyd zu entfernen, und seigt es durch, um auch den Ueberschuss von Quecksilber zu beseitigen. Der Hauptpunkt bei diesem Plane des Verfahrens zielt darauf ab, die Vereinigung eines hinreichenden Belaufs von Gold und Quecksilber mit dem Kupfer zu beschleunigen. Es kommt nun bei Ausführung des Processes darauf an, die Verbindung einer hinreichenden Menge Gold und Quecksilber mit dem Kupfer zu beschleunigen. Findet diese Vereinigung langsam statt, so macht der unvermeidliche Verlust an Gold die Ausgabe viel grösser. Wenn eine alte wohlausgenutzte Platte zerschnitten oder zerbrochen wird, findet man das Amalgam vielleicht bis zur Hälfte und sogar in einzelnen Fällen vollständig das Kupfer durchdringend. Sublimat, salpetersaures Quecksilberoxydul, Schwefelsäure, Salpetersäure und gewöhnliches Salz, Salzsäure, Natrium-Amalgam, Cyankalium und andere Säuren und Salze sind beim Kupferamalgamiren gebraucht; aber, obgleich die Amalgamation in einigen Fällen ganz leicht von Statten gegangen, kann doch damit die Platte, wenn überall, nicht sobald in einen so gut wirkenden Zustand gebracht werden, wie auf dem beschriebenen Wege.

Die folgende Behandlung der amalgamirten Platten ist nach Art und Qualität des Erzes und der Reinheit des Wassers verschieden. Wasser, welches Kohlensäure enthält, bildet auf den Platten schnell eine unlösliche Decke von kohlensaurem Kupferoxyd. Obgleich ein unendlich feines Häut-

chen, ist es doch hinreichend, die Berührung und Anziehung des Goldes und Amalgams zu verhüten, wenn nicht in hinreichend grossen Partikelchen die Decke zu durchbrechen. Namentlich durch schwefelsaures Eisenoxyd und Kupferoxyd, die durch Zersetzung der Kiese in den Erzen vorhanden sind, werden die Platten blind. Die Hinzufügung von Kalk zu dem Wasser, so viel sich darin lösen will, neutralisirt die Kohlensäure und zersetzt die schwefelsauren Salze. Wenn die Mühle in Thätigkeit ist, sollten die Platten alle 6 Stunden zugerichtet oder öfter noch gereinigt werden. Nach dem Anhalten der Mühle und Abwaschen der Platten mit einem Strome klaren Wassers werden sie mit einer weichen Bürste (eine weissgewaschene Bürste muss immer zur Hand sein) und etwas Salmiaklösung behandelt, indem man letztere einige Minuten auf der Platte lässt, dann mit klarem Wasser abwäscht und auf derselben durch eine in Cyankalium-Lösung getauchte Bürste den vollen Glanz hervorbringt. Die Platte darf nur so viel Quecksilber bekommen, als sie halten kann, ohne in Tropfen zusammenzuziehen und abzulaufen. Erfahrung muss hierbei leiten. Es ist wesentlich nur Quecksilber anzuwenden, welches ganz frei von nachtheiligen Metallen, als Blei, Zink, Zinn, Kupfer etc., ist. Die Gegenwart von Gold und Silber ist erwünscht. Die schädlichen Metalle, wenn sie mit dem Quecksilber vereinigt sind, oxydiren sich sehr leicht, besonders wenn das Amalgam fein zertheilt ist, indem sie eine grosse Oberfläche der Einwirkung des Wassers, der Luft und anderer oxydirenden Agentien darbieten. So mag das Bedecken der Platten mit unreinem Quecksilber vom Amalgam statt vom Kupfer selbst herrühren. Um die Reinheit des Quecksilbers zu untersuchen, bringe man eine kleine Quantität auf einen Bogen trockenen Papiers; wenn bei der Bewegung des Papiers in verschiedenen geneigten Richtungen sich ein Häutchen auf dem Papiere ansetzt, also eine Spur zurücklässt, so ist das Quecksilber unrein. Eine andere Prüfung besteht darin, dass man etwa  $\frac{1}{2}$  Unze in eine gewöhnliche eiserne Goldpfanne bringt und durch ein schnelles Auf- und Niederbewegen der Pfanne das Quecksilber in kleine Kügelchen theilt; wenn die Kügelchen beim Neigen der Pfanne nicht sämmtlich wieder bereitwillig sich vereinigen, so ist die Quecksilberprobe unrein. Um das Quecksilber zu reinigen, destillirt man dasselbe in einer Retorte und behandelt das Destillat dann mit verdünnter Salpetersäure, welche die Unreinigkeiten auflöst. Das gereinigte Produkt wird dann in der oben erwähnten Weise auf seine Qualität geprüft.

W. Skey<sup>1)</sup> giebt eine Notiz über die mangelnde Amalgamirbarkeit des Goldes bei Anwesenheit von Schwefel. Er machte nämlich die Beobachtung, dass häufig ganz sauber und glänzend erscheinende Körner gediegenen Goldes von allen Graden der Feinheit der Amalgamation völlig widerstanden. Bei Versuchen, den Grund dieser Erscheinung zu ermitteln, erkannte er an der Oberfläche aller solcher Körner die Gegenwart von Schwefel. Er wies nach, dass natürliches, gediegenes Gold ebenso wie völlig reines Gold unter der Einwirkung von feuchtem Schwefelwasserstoff

1) W. Skey, Chemic. News 1870 Nr. 603 p. 277 u. 282; Dingl. Journ. CXCI p. 494; Berg- u. hüttenm. Zeit. 1871 p. 95; Polyt. Centralbl. 1871 p. 204.

oder von Schwefelammonium Schwefel aufnimmt, und dass die Oberfläche so behandelter Goldkörner sich nicht amalgamirt. Solche Körner werden indessen wieder amalgamirbar, wenn man sie in offenem Feuer erhitzt, ausser wenn sie einen 7 Proc. erreichenden Kupfergehalt besitzen; vielleicht genüge auch schon ein etwas geringerer Kupfergehalt zur Verhinderung der Wiederkehr der Amalgamirbarkeit. Behandlung mit Cyankalium, Chromsäure, Salpetersäure oder angesäuertem Chlorcalcium bringt denselben Effect hervor. Der Verf. überzeugte sich ferner, dass Eisensulfate bei Gegenwart von Luft und Wasser verschiedene, zugleich mit dem gediegenen Golde auftretende Metallsulfide unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff zersetzen, und glaubt auf diesen Umstand die bei der Ausführung des Amalgamirprocesses häufig beobachteten, bisher aber unerklärt gebliebenen Verluste an Gold zurückführen zu dürfen.

L. E. Rivot<sup>1)</sup> ermittelte ein neues Verfahren zur Behandlung der Gold- und Silbererze, darin bestehend, dass die Erze mit geröstetem Schwefelkiese gemengt, dann mit überhitztem Wasserdampfe behandelt und endlich amalgamirt werden. Die Nacharbeiten der Amalgamation sind die gewöhnlichen.

Hans Ramdor<sup>2)</sup> beschreibt eine Zugutemachungsmethode für gold- und silberhaltige kiesige Erze in Virginia-City, Nevada. Die Grundideen dieses Verfahrens, welches aus einer Combination einer nassen und trockenen Methode besteht, sind wesentlich folgende: 1) Die Produktion von Feinkupfer durch einmalige Schmelzung zu ermöglichen mit Umgehung der bei den gewöhnlichen Methoden fallenden und immer wieder zu verarbeitenden Zwischenprodukte, wodurch eine entsprechende Ersparniss an Zeit und Kosten bedingt würde; 2) die Gewinnung des etwa in den Erzen enthaltenen Goldes und Silbers durch einfache Amalgamation; 3) den Metallverlust auf ein Minimum zu reduciren; 4) Verwerthung der Nebenprodukte. — Zur Erreichung dieser Zwecke sind folgende Operationen erforderlich: 1) Stampfung der Erze zur Feinheit von Afterkorn; 2) Entschwefelung der schwefelhaltigen Erze; 3) Auflösung eines Theiles der Erze in Schwefelsäure; 4) Reducirung des in einem anderen Theile der Erze enthaltenen Kupfer- und Eisenoxydes zu metallischen Körnern von Kupfer und Eisen durch Glühung der pulverisirten und mit Kohlenstaub gemischten Erzmassen unter Luftabschluss; 5) Präcipitation des schwefelsauren Kupferoxydes mit den durch die vorhergehenden Operationen gewonnenen Körnern von metallischem Eisen. Ausser dem resultirenden Cementkupfer werden zugleich die durch die vorübergehende Operation gewonnenen Körner von metallischem Kupfer wieder gewonnen; 6) Aussüssung des Cementkupfers, Auspressung des Wassers in einer hydraulischen Presse, Trocknung der dadurch erhaltenen Kupferkuchen und Schmelzung derselben; 7) Krystalli-

1) L. E. Rivot, *Annal. des mines* 1870 Nr. 4; *Chemic. News* 1871 Nr. 601 p. 262; *Dingl. Journ. CCI* p. 417; *Berg- u. hüttenm. Zeit.* 1871 p. 276.

2) Hans Ramdor, *Berg- u. hüttenm. Zeit.* 1871 p. 65; *Chem. Centralbl.* 1871 p. 248.

sation und Calcination des durch die Präcipitation des Cementkupfers resultirenden schwefelsauren Eisenoxydes, wobei als Endresultate Schwefelsäure (wieder zur Auflösung des Erzes zu benutzen) und reines Eisenoxyd gewonnen werden; 8) Glühen des reinen Eisenoxydes mit Kohlenstaub unter Luftabschluss, wodurch entweder Stabeisen oder Stahl erzeugt werden kann; 9) Amalgamation der etwa Gold oder Silber enthaltenden Rückstände.

E. Priwoznik<sup>1)</sup> bringt Notizen über Mühlgold aus Lend bei Gastein. Das beim Ausglühen des Goldamalgams erfolgende und mit Borax eingeschmolzene Gold hatte einen festanhaftenden Lechüberzug, welcher aus 61,99 Schwefelsilber, 29,04 Schwefeleisen, 5,33 Schwefelblei und 3,64 Schwefelkupfer bestand. Beim Schmelzen mit 1 Th. Borax und 2 Th. Salpeter erfolgte blankes, dehnbares Gold ohne Lechbildung.

W. Skey<sup>2)</sup> ermittelt geringe Mengen von Gold auf folgende Weise: Todtgeröstete Schwefel- und Arsenmetalle oder goldführende Quarze werden mit alkoholischer Jodlösung tüchtig umgeschüttelt und absetzen gelassen. Lässt man die Lösung von einem Stück schwedischen Filtrirpapier aufsaugen, trocknet und äschert dieses ein, so erscheint die Asche nicht weiss, sondern purpurfarbig, und die färbende Substanz wird vom Brom rasch aufgenommen, ein Beweis für die Gegenwart von Gold. Oder man behandelt das Erz mit Bromwasser, filtrirt nach einiger Zeit, dampft das Filtrat ein und weist darin mittelst Zinnchlorürs Gold nach. Jod und Brom greifen fremde Substanzen weniger an als Chlor. Während man mittelst der Amalgamation nur etwa 2 Pennyweights Gold per Tonne bei 100 Grm. Probemenge noch erkennen kann, so geben Jod oder Brom noch  $\frac{1}{2}$  Pen. an. Kiese müssen gut abgeröstet sein, damit sie keine Sulfate mehr enthalten, die sonst mit in Lösung gehen; bei zu hoher Temperatur entzieht sich in Folge eintretender Verschlackung ein Theil Feingold der Bestimmung. Erze mit viel kohlensaurem Kalk werden nach dem Rösten zweckmässig noch mit kohlensaurem Ammoniak behandelt.

Merrick<sup>3)</sup> beschreibt folgende modificirte Goldprobe. Ist der bei der Goldprobe erhaltene Bleikönig zu gross, um ihn direct abtreiben zu können, so schmilzt man denselben (100—180 Grm.) in einem geräumigen hessischen Tiegel ein, fügt die Hälfte Salpeter hinzu, erhitzt bis zur Weissglut, rührt mit einem Eisendraht um und nimmt den Tiegel heraus, bevor er durchgeht. Der erfolgende kleiner gewordene König wird dann abgetrieben oder die Operation damit wiederholt. Diese Wiederholung kann so oft geschehen, dass man reines Gold erhält und gar nicht abzutreiben braucht. Winkler und Tschefkin haben einen nicht unbedeutenden Goldverlust beim Rösten geschwefelter Golderze constatirt, welcher nach

1) E. Priwoznik, Dingl. Journ. CC p. 41; Berg- u. hüttenm. Zeit. 1871 p. 176; Chemic. News 1871 Nr. 598 p. 226.

2) W. Skey, Chemic. News XXII p. 245; Dingl. Journ. CXCIX p. 58; Zeitschrift f. analyt. Chemie 1871 p. 221; Berg- u. hüttenm. Zeit. 1871 p. 264.

3) Merrick, Americ. Chemist 1871 Nr. 9 p. 350; Dingl. Journ. CC p. 335. Polyt. Centralbl. 1871 p. 858; Berg- u. hüttenm. Zeit. 1871 p. 223.

Merrick's Versuchen wirklich stattfindet, während Crookes und Roehrig einen solchen leugnen.

Fr. Gutzkow<sup>1)</sup> schildert ein neues Verfahren der Gold- und Silberscheidung. Die seit d'Arcet's Zeiten (1802) übliche Methode, bei der Scheidung des Goldes von Silber, Kupfer, Blei etc. mittelst Schwefelsäure Feinsilber darzustellen, besteht bekanntlich darin, dass man aus der verdünnten Lösung der in Schwefelsäure löslichen Metalle das Silber durch metallisches Kupfer niederschlägt und die entsilberte Lauge auf Kupfervitriol verarbeitet. Dieses Verfahren der Affinirung hat einige wichtige Uebelstände. Erstens erfordert die Schwerlöslichkeit des Silbervitriols sehr bedeutende Flüssigkeitsmengen und dem entsprechende Gefässe oder ein wiederholtes, Zeit und Geld in Anspruch nehmendes Digeriren desselben mit der entsilberten Lauge. Zweitens aber — und das ist der wichtigste Einwand — ist man genöthigt, grosse Quantitäten von Kupfervitriol zu fabriciren, einem Salze, welches jetzt bei so vielen metallurgischen Operationen als Nebenprodukt gewonnen wird, ohne dass seine Verwendung sich erheblich gesteigert hätte, so dass es häufig nur schwer verkäuflich ist. Der Fabrikant muss gewöhnlich zufrieden sein, wenn der verkaufte Kupfervitriol den Preis des zur Präcipitation verwendeten Kupferbleches und des im Scheidegut enthaltenen Kupfers deckt. In allen Fällen jedoch bleibt die Darstellung des Kupfervitriols eine lästige Nebenproduktion, welche in grossen Fabriken ungeheure Räumlichkeiten und Apparate erfordert. Alle diese Umstände machten es zu San Francisco in Californien, wo der Verf. viele Jahre lang die grosse Gold- und Silber-Raffinerie der *San Francisco Assaying and Refining Co.* leitete, wünschenswerth, die bisherige Methode der Darstellung von Feinsilber zu verändern, und die Fabrikation von Kupfervitriol auf die verhältnissmässig geringe Menge zu beschränken, welche dem in den rohen Silberbarren enthaltenen Kupfer entspricht. Dem Kupferblech Eisenblech zu substituiren, ist wegen der Umständlichkeit, das mit ausfallende Kupfer vom Feinsilber zu trennen, nicht thunlich. Einen sehr guten Erfolg hatte dagegen die Verwendung der reducirenden Kraft, welche der Eisenvitriol auf das schwefelsaure Silberoxyd ausübt. Das im Folgenden beschriebene Verfahren<sup>2)</sup> wurde von dem Verf. vor mehreren Jahren in dem erwähnten Etablissement zu San Francisco permanent durchgeführt, und es wurden bereits viele Tausend Centner Feinsilber nach demselben dargestellt.

Die wässerige Lösung des schwefelsauren Silbers mit Eisenvitriol zu versetzen und dadurch Silber metallisch abzuschcheiden, ist aus technischen Gründen, auf welche der Verf. hier nicht näher eingehen will, unausführbar. Man muss zunächst Krystalle von schwefelsaurem Silber darstellen und diese dann der Wirkung einer heissen concentrirten Eisenvitriollösung unterwerfen.

---

1) Fr. Gutzkow, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1871 p. 114; Deutsche Industriezeit. 1871 p. 84; Chemic. News 1871 Nr. 603 p. 280; Zeitschr. f. Chemie 1871 VII p. 317; Dingl. Journ. CXCIX p. 406; Polyt. Centralbl. 1871 p. 371; Chem. Centralbl. 1871 p. 164; Berg- u. hüttenm. Zeit. 1871 p. 88.

2) Vergl. Jahresbericht 1870 p. 100.

Diese Krystalle müssen natürlich völlig frei von Gold, von schwefelsaurem Blei und anderen in der Eisenvitriollauge unlöslichen Substanzen sein. Man giesst die heisse, trübe, dickflüssige Masse, wie sie vom Behandeln des Scheidegutes mit Schwefelsäure in gusseisernen Töpfen sich ergibt, in eine geräumige gusseiserne Pfanne, welche mit verdünnter Schwefelsäure von  $58^{\circ}$  B. und etwa  $110^{\circ}$  C. gefüllt ist, fügt eine sehr geringe Wassermenge hinzu, und zieht die nach wenigen Minuten geklärte Lösung in eine zweite Pfanne ab, die sich von aussen durch Wasser kühlen lässt. Für einen Centner raffinirten Silbers rechnet man etwa 10 Kubikfuss der verdünnten Säure. Der geringe Wasserzusatz dient dazu, auch die hoch concentrirte Säure in der aus den Töpfen kommenden Masse auf  $58^{\circ}$  B. zu bringen, und seine Menge berechnet sich darnach. Doch erfüllt er auch noch einen anderen Zweck. Es entsteht nämlich ein Niederschlag von schwefelsaurem Blei und schwefelsaurem Silber, und zwar wird der von dem letzteren Salze nicht eher bleibend, als bis sämmtliches in Lösung gewesenes Blei ausgefällt ist. Ausserdem dient der schwere Niederschlag dazu, die die Lösung trübenden Substanzen und vor Allem etwa vorhandenes Gold zu Boden zu reissen. Auf diese Weise erhält man viel schneller eine klare Flüssigkeit, die frei von Blei und Gold ist, als nach der alten Methode durch Eingiessen des Inhaltes der Scheidetöpfe in Wasser. Nach Abkühlung der Lösung in der unteren Pfanne zu  $30 - 40^{\circ}$  C. und Zurückpumpen der Mutterlauge in die obere Pfanne, wo sie wieder erhitzt und wie zuvor als Säure von  $58^{\circ}$  B. benutzt wird, findet man das schwefelsaure Silberoxyd in harten, gelben Krystallen in einer 1—2 Zoll dicken Kruste angeschossen, welche nur sehr wenig freie Säure enthalten. Ausserdem bleibt aber auch ein Ueberschuss an Mutter-säure, der von der überschüssigen freien Säure herrührt, welche man bei der Auflösung der Silberbarren in den Töpfen zugegeben hatte. Dieser Ueberschuss wird ohne Weiteres bei der nächsten Operation wieder in die Töpfe gegeben und erspart natürlich eine entsprechende Menge frischer Säure. Die Krystalle werden hierauf mit eisernen Schaufeln ausgestochen und auf den falschen Boden eines mit Blei ausgeschlagenen Kastens geworfen, der auf Rädern läuft und unterhalb des falschen Bodens eine Oeffnung zum Abfließen von Flüssigkeit hat. Vermischt mit diesen Krystallen ist ein rothes Pulver, welches im Wesentlichen aus schwefelsaurem Kupfer besteht. Durch dieselben lässt man hierauf eine heisse, möglichst concentrirte Lösung von Eisenvitriol in Wasser filtriren. Das Kupfersalz löst sich zuerst, und man lässt deshalb das erste Filtrat in ein besonderes Gefäss laufen, um es später auf Kupfervitriol zu verarbeiten. Sobald das Filtrat jedoch die rein braune Farbe der schwefelsauren Eisenoxylösung zeigt, gelangt es in ein zweites, sehr flaches Gefäss, in welchem bei der Abkühlung der grösste Theil des aufgelösten Silbersalzes sich zersetzt, und metallisches Silber sich niederschlägt. Das letztere wird später zu der Hauptmasse im Filter gefügt. Hier hat sich mittlerweile die Krystallmasse in eine dichte, zusammenhängende Masse von metallischem Silber verwandelt, welche, sobald die Eisenvitriollösung mit rein grüner Farbe durchfließt, als völlig reducirt zu betrachten ist. Sie wird dann noch mit reinem Wasser gewaschen, in einer hydrau-



lischen Presse gepresst und eingeschmolzen. Die oxydirte Eisenlösung gelangt nach mässigem Erkalten in dem erwähnten flachen Gefässe in einen anderen, mit Blei gefütterten Behälter, der einige alte Eisenbleche enthält. Dadurch wird sie wieder in eine Eisenvitriollösung verwandelt, welche man bei der nächsten Operation verwendet. Die geringe Silber- und Kupfermenge, welche durch die Eisenbleche noch abgeschieden wird, fügt man von Zeit zu Zeit den Krystallen im Filter hinzu, wodurch das Kupfer sehr schnell in Lösung gelangt. Im Grossen braucht man für einen Centner im Filter reducirten Silbers etwa 20 Kubikfuss der Eisenvitriollösung.

Kast und Bräuning<sup>1)</sup> beschreiben die auf den Freiburger Hütten übliche Goldscheidung. In einem eisernen Gefässe von 120 Centim. Breite und 150 Centim. Tiefe digerirt man 840 Pfd. güldische Brandsilbergranalien mit der äquivalenten Menge Schwefelsäure von 66° B. Nach der Klärung fällt man die heisse Lauge mit Kupfer. Der güldische Rückstand von je drei Chargen wird nochmals mit Schwefelsäure ausgekocht. Das Gold wird mit Salpeter geglüht und mit zweifach schwefelsaurem Natron geschmolzen. Die dabei fallende platinhaltige Schlacke wird auf Platin zugute gemacht.

Chandler Roberts<sup>2)</sup> hat Versuche über den Einfluss fremder Stoffe auf die Geschmeidigkeit des Goldes angestellt. Er fand, dass geringe Spuren von Blei, Antimon, Wismuth oder Arsen der gesetzlichen Normallegirung von Gold und Kupfer ein krystallinisches Gefüge und einen ausserordentlichen Grad von Sprödigkeit ertheilen und dieselbe für die Vermünzung ungeeignet machen. Diese auffallende Wirkung findet selbst dann statt, wenn die Menge des schädlichen Metalles nicht über  $\frac{1}{1900}$  der Legirung beträgt. Durch das Verfahren zum Geschmeidigmachen von sprödem Golde mittelst Chlorgas [nach F. B. Miller<sup>3)</sup>] ist somit eine Frage von bedeutender Wichtigkeit für die Münzkunst in befriedigender Weise gelöst.

## Kupfer.

Ueber das im letzten Jahresberichte<sup>4)</sup> beschriebene, höchst bedeutungsvolle Verfahren der hydrometallurgischen Kupfergewinnung von T. Sterry Hunt und James Douglas<sup>5)</sup> sind weitere Mittheilungen

1) Kast u. Bräuning, Preuss. Zeitschr. f. Berg-, Hütten- u. Salinenwesen 1870 XVIII p. 194; Berggeist 1871 Nr. 35 p. 217; Berg- u. hüttenm. Zeit. 1871 p. 247; Polyt. Centralbl. 1871 p. 1162.

2) Chandler Roberts, Scientif. Americ. 1871 April p. 240; Dingl. Journ. CC p. 418; Polyt. Centralbl. 1871 p. 916; Chem. Centralbl. 1871 p. 450; Berg- u. hüttenm. Zeit. 1871 p. 247.

3) Jahresbericht 1869 p. 123; 1870 p. 101.

4) Jahresbericht 1870 p. 112.

5) T. Sterry Hunt u. J. Douglas, Engineering and Mining Journ. 1870; Dingl. Journ. CXCVI p. 457—463.

gemacht worden, die wir im Nachstehenden wiedergeben. Das früher (Jahresbericht 1870 p. 114) empfohlene Zubrennen der Carbonate (Malachit, Kupferlassur) hat den Zweck die Kohlensäure auszutreiben, welche im Bade ein zu starkes Aufbrausen hervorbringen würde. Wenn in dem Erze Kupferoxydul (Rothkupfererz, Ziegelerz etc.) vorwaltet, so muss dieses, wenigstens zum Theil, durch Zubrennen an freier Luft in Oxyd verwandelt werden, weil sonst ein Dritttheil des in ihm enthaltenen Kupfers ungelöst im Bade zurückbleiben würde. Durch das bis zur vollständigen Oxydation des Kupfers getriebene Abrösten der schwefelhaltigen Erze erhält man ein Gemenge von schwefelsaurem Kupferoxyd mit Kupferoxyd und einem Antheile Kupferoxydul; die Menge des letzteren kann nach Plattner 20—30 Proc. vom gesammten Kupfergehalte betragen. Durch ein weiter fortgesetztes Rösten bei hoher Temperatur wird sowol das Oxydul als das Sulfat zu Kupferoxyd umgewandelt; doch ist dies weniger vortheilhaft, weil dadurch Zeit- und Brennmaterial-Aufwand verursacht und das Kupfer in einen weniger löslichen Zustand versetzt wird. Ueberdies genügt, wie schon früher bemerkt wurde, die grosse Menge von Kupferoxydul, um einen beträchtlichen Antheil des Kupferchlorids in Chlorür zu verwandeln, wodurch bei der Niederschlagsarbeit an Eisen erspart wird. Mit wenigen Ausnahmen wird bekanntlich das aus seinen Erzen auf nassem Wege extrahirte Kupfer mittelst metallischen Eisens in metallischem Zustande, als Cementkupfer ausgefällt. Der Theorie nach sind zum Niederschlagen von 100 Th. Kupfer aus einer Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd oder von Kupferchlorid nicht ganz 89 Th. (88,3 Th.) reines Eisen erforderlich; in der Praxis aber wird dazu zwei- bis dreimal so viel verbraucht. Dieser grosse Eisenaufwand rührt hauptsächlich von zwei Ursachen her:

a) Bei dem gewöhnlichen Verfahren zur nassen Extraktion des Kupfers aus seinen Erzen werden zum Löslichmachen des Kupfers Säuren (zuweilen auch Eisenoxysalze) angewendet, entweder als die hauptsächlichsten Agentien oder als Hilfsmittel. Bei Anwendung von Säuren enthalten die Lösungen mehr oder weniger von Eisenoxysalzen zurück und diese verzehren das metallische Eisen, welches sonst das Kupfer niedergeschlagen haben würde. So consumirt eine 4 Aequivalente Eisen enthaltende Menge von schwefelsaurem Eisenoxyd 5 Aequiv. metallisches Eisen und wird dadurch in schwefelsaures Eisenoxydul verwandelt, indem sie gleichzeitig 4 Aequiv. Eisen in Form von unlöslichem basischem schwefelsauren Oxyd absetzt, welches das ausgefällte Cementkupfer verunreinigt.

β) Die andere Ursache des grossen Verlustes an metallischem Eisen ist die Einwirkung der Luft. Behufs vollständiger Ausscheidung des Kupfers aus den Lösungen nimmt man zu einer mehrtägigen Digestion mit metallischem Eisen seine Zuflucht. Das dabei entstehende Eisenoxydulsalz absorbt begierig Sauerstoff aus der Luft und wird dadurch in ein Gemenge von unlöslichem und von löslichem Oxydsalz verwandelt. Das letztere löst, wie oben nachgewiesen wurde, eine neue Quantität von metallischem Eisen auf und veranlasst wieder die Entstehung eines Antheiles unlöslichen Oxydsalzes, welches mit dem Cementkupfer niederfällt.

Aus den angegebenen Gründen beträgt der Eisenverbrauch zur Fällung von 100 Th. Kupfer, anstatt 89 Th., 200—300, je nach den Verhältnissen. Dieses Cementkupfer ist überdies mit einer gewöhnlich 20—40 Proc. und mehr betragenden Menge von unlöslichen Eisenoxydverbindungen verunreinigt. Durch das neue Verfahren werden diese beiden Fehler beseitigt; dasselbe ermöglicht die Darstellung eines reinen Cementkupfers mit einem sehr geringen Eisenverbrauch. Die mit dem Eisenchlorürbade erhaltene Lösung kann kein Eisenoxysalz in Lösung halten und wird, wenn Kupferoxyd allein angewendet wurde, 3 Aequiv. Kupfer mit 2 Aequiv. Chlor verbunden enthalten, so dass jene durch 2 Aequiv. Eisen gefällt werden, was 59 Theilen metallischen Eisens auf 100 Th. metallisches Kupfer entspricht. Wenn in Folge der Gegenwart von viel Kupferoxydul oder aus anderen Ursachen der grössere Theil des Kupfers als Chlorür zugegen ist, so erfordert die Fällung von 2 Aequiv. Kupfer nur 1 Aequiv. Eisen, entsprechend 45 Th. des letzteren auf 100 Th. des ersteren. Anfänglich schlägt sich das Kupfer aus den Lösungen rasch nieder, namentlich wenn dieselben heiss sind und umgerührt werden. Da die benutzten Flüssigkeiten bei dem neuen Verfahren nicht wie bei der gewöhnlichen Methode abgeworfen werden, so fällt die lange Digestion mit Eisen, welche erforderlich ist, um die letzten Spuren von Kupfer zu entfernen, weg; man zieht die Flüssigkeit, nachdem sie den grösseren Theil ihres Kupfergehaltes abgegeben hat, ab und verwendet sie zur Behandlung einer neuen Portion Erz. Auf diese Weise wird die längere Einwirkung der Luft auf das Bad vermieden und man erhält mit einem Minimalaufwand von Eisen ein von unlöslichen Eisensalzen fast gänzlich freies Cementkupfer.

Wenn die Einwirkung der Luft ausgeschlossen wird, so findet man, dass das Bad nach vollständiger Ausfällung des Kupfers durch Eisen, beinahe eben so reich an Eisenchlorür ist als vor der Lösung des Kupfers. Der Verlust, welcher von der Abscheidung eines Antheiles Eisenoxychlorid während des Auflöses herrührt, ist ein wandelbarer und beträgt in manchen Fällen nicht über 6 Proc. Zum Ersatze dieses Verlustes kann man in dreierlei Weise verfahren: 1) man kann das Bad direct mit einer geeigneten Menge von schwefelsaurem Eisenoxydul oder von Eisenchlorür versetzen oder 2) etwas schwefelsaures Kupferoxyd aus dem gerösteten Erze hinzufügen; oder endlich 3) schweflige Säure anwenden. Das erste Verfahren bedarf keiner speciellen Erläuterung; das zweite und das dritte werden im Nachfolgenden näher erörtert werden. Den Eisengehalt des Bades muss man von Zeit zu Zeit auf folgende Weise bestimmen: Man verdünnt eine geringe Menge des Bades, welche durch mehrstündige Digestion mit metallischem Eisen in einer wohlverschlossenen Flasche vom Kupfer befreit worden, mit der 20fachen Gewichtsmenge Wasser und säuert mit Schwefelsäure stark an; dann setzt man derselben aus einer Bürette so lange eine titrirte Lösung von übermangansauerm Kali zu, als letztere noch entfärbt wird. Mittelst vergleichender, an dem regenerirten Bade ausgeführter Proben dieser Art lässt sich der Eisenchlorürgehalt desselben leicht bestimmen. Für die Herstellung des Bades wird entweder schwefelsaures Eisenoxydul oder Eisenchlorür angewendet. Ersteres Salz kann man an vielen Orten erhalten, wo Eisenchlorür

nicht leicht zu haben ist. Letzteres lässt sich aber überall darstellen, wo es geschwefelte Kupfererze giebt. Bekanntlich wird beim Rösten dieser Erze ein bedeutender Antheil des in ihnen enthaltenen Kupfers in Kupfervitriol verwandelt, welches sich mit Wasser aus den gerösteten Erzen leicht auslaugen lässt. Setzt man zu je 63,4 Pfd. in dieser Weise gelösten Kupfers 120 Pfd. Kochsalz und behandelt die Flüssigkeit in einem verschlossenen Gefäße (am besten unter Anwendung von Wärme) mit Eisen, bis das Kupfer ausgefällt ist, so enthält die Lösung so viel Eisenchlorür, dass man nur 200 Pfd. Kochsalz und die genügende Menge Wasser zuzusetzen braucht, um sich 100 Gallons des Bades von der früher angegebenen Stärke darzustellen. Wenn ein bis zur Vitriolbildung abgeröstetes Erz dem Eisenchlorürbade direct zugesetzt wird, so enthält das regenerirte Bad nach dem Ausfällen des Kupfers durch metallisches Eisen nicht allein das Eisenoxydulsalz, welches dem ursprünglich in dem Bade zugegen gewesenem entspricht, sondern auch das durch die Einwirkung des metallischen Eisens auf den eingeführten Kupfervitriol entstandene, wobei durch doppelte Zersetzung Eisenchlorür und schwefelsaures Natron gebildet wurde; das Bad wird also sowol durch die Gegenwart von Sulfaten, als durch überschüssiges Eisenchlorür verunreinigt. Zur Vermeidung dieses Uebelstandes setzen die Urheber des neuen Verfahrens, wie schon in der ersten Mittheilung hervorgehoben, derartigen abgerösteten Erzen so viel Kalk zu, als zur Umwandlung alles Kupfervitriols oder doch des grössten Theiles von demselben zu unlöslichem schwefelsaurem Kalk und Kupferoxydhydrat erforderlich ist, welches letztere in dem Eisenchlorürbade sogleich in Lösung geht. Wie früher angegeben worden, kann man eine kleine Menge Kupfervitriol durch den Kalk unzersetzt lassen, wo dann durch Einwirkung desselben auf das metallische Eisen die Menge Eisenvitriol gebildet wird, welche zum Ersatze des bereits erklärten kleinen Verlustes und zur Erhaltung des regenerirten Bades auf seiner (durch die Chamäleonprobe zu ermittelnden) ursprünglichen Stärke erforderlich ist. Bei der Anwendung von Eisenvitriol zur Darstellung des Bades wird viel schwefelsaures Natron in dasselbe eingeführt. Ein bedeutender Antheil desselben krystallisirt aber aus, wenn man das Bad einer niedrigen Temperatur aussetzt, und lässt sich auf diesem Wege beseitigen. Auch kann man, wie ebenfalls schon angegeben wurde, mit Vortheil einen Antheil Chlorcalcium verwenden, wo dieses Salz billig zu haben ist. Für Gegenden, wo Salzsäure als Nebenprodukt billig zu bekommen ist, dürfte es am meisten zu empfehlen sein, durch Sättigen der rohen Säure mit Eisenabfällen direct Eisenchlorür darzustellen und dieses Produkt in der bereits erklärten Weise anzuwenden.

Wird die aus der Einwirkung des Kupferoxydes auf das Eisenchlorürbad resultirende Flüssigkeit erhitzt und mit überschüssiger schwefeliger Säure behandelt, so wird das abgeschiedene Eisenoxyd vollständig zu Oxydulsalz umgewandelt und das Bad enthält nach der Fällung durch metallisches Eisen viel mehr Oxydulsalz als Anfangs. Ein solches Resultat ist natürlich zu vermeiden; bringt man aber gegen Ende der Digestion ein kleines Quantum schwefeliger Säure in das Bad, so ist es leicht, so viel von dem ausgeschiedenen Eisenoxychlorid oder Eisenoxyd in Lösung gehen zu lassen, dass der sonst

stattfindende Eisenverlust verhütet wird und das regenerirte Bad ohne Zusatz von Eisensalz oder von Kupfervitriol seine normale Stärke behält. Kupferchlorid greift metallisches Kupfer leicht an und bildet mit demselben Kupferchlorür. Demzufolge wird das bei der Einwirkung des Eisenchlorürbades auf Kupferoxydul sich abscheidende metallische Kupfer sofort aufgelöst, wenn ein Aequivalent Kupferoxyd zugegen ist, um die erforderliche Menge Kupferchlorid zu liefern. Das Kupferchlorid wirkt auch auf gewisse Schwefelkupferverbindungen ein. Kupferglanz, Buntkupfererz oder Hüttenprodukte von analoger Zusammensetzung (Stein) werden von einer mit Kochsalz versetzten Kupferchloridlösung unter Bildung von Kupferchlorür rasch gelöst. Demnach giebt ein unvollständig geröstetes Schwefelkupfererz, welches noch eine kleine Menge von kupferreichem Sulfuret enthält, dieses an ein kupferchloridhaltiges Bad ab.

In einer späteren Notiz macht J. Sterry Hunt noch folgende Mittheilungen: „Die weiteren Versuche mit der von J. Douglas und mir erfundenen Methode der hydrometallurgischen Kupfergewinnung wurden dadurch aufgehalten, dass wir zweckmässigere Auslaugegefässe zu construiren suchen mussten. Die zu *Harvey Hill* anfänglich benutzten Behälter gestatteten ein gründliches Durchrühren ihres Inhaltes nicht, und deshalb waren, obgleich bei den ersten Proben etwa 1 Tonne Kupfer extrahirt wurde, die Resultate unvollständig. Jetzt aber werden Auslaugegefässe mit verticalen Rührern eingerichtet, mit denen wir die mechanischen Schwierigkeiten zu überwinden gedenken. Inzwischen haben wir Versuche mit einem Freiburger Fasse angestellt und sind bei denselben zu nachstehenden Ergebnissen gelangt: Die zu etwa 20 Proc. aufbereiteten Erze, welche eine beträchtliche Menge von Kalk- und Magnesiicarbonaten enthielten, wurden durch ein Sieb von 40 Maschen auf den Linearzoll geschlagen und bei dunkler Rothglühhitze zugebrannt, worauf sie einen Gehalt von 5—6 Proc. Kupfer in Form von löslichem Sulfat zeigten, während der Rest aus Oxyd bestand. Von diesen Erzen wurden Chargen von 3—4 Ctr. in das (nach unserer Vorschrift dargestellte) vorher auf 100° C. erhitzte Eisenchlorürbad gebracht und nachdem das Ganze in dem rotirenden Fasse 6 Stunden lang in Bewegung erhalten worden war, fand sich, dass die Bergart nur noch 0,5 Proc. ungelöst gebliebenes Kupfer enthält. Aus den erhaltenen Lösungen wurden bei verschiedenen Versuchen durch 100 Th. metallisches Eisen 170—172 Th. reines Cementkupfer niedergeschlagen. Die Fällung erfolgt in den Behältern sehr rasch, wenn das Eisen in verschiedenen Niveaus auf Rosten liegt und die Flüssigkeit durch Einleiten von etwas Dampf heiss erhalten wird. Nach Verlauf von 12 Stunden kann die von ihrem Kupfergehalte beinahe vollständig befreite Lösung zur Behandlung einer neuen Erzcharge verwendet werden.

Der chemische Vorgang hierbei ist folgender: 1) Aus der Eisenchlorürlösung wird durch das Kupferoxyd unter Bildung von Chlorkupfer (Chlorür nebst Chlorid) Eisenoxyd niedergeschlagen. 2) Aus dem Chlorkupfer schlägt das metallische Eisen metallisches Kupfer nieder, während sich Eisenchlorür regenerirt. Diese beiden Vorgänge können bei Beobachtung gewisser Vor-

sichtsmaassregeln unbegrenzt lange Zeit hinter einander hervorgerufen werden. Bei den oben erwähnten Versuchen stellte sich heraus, dass die Menge des regenerirten Eisenchlorürs ungefähr 80 Proc. von der in dem ursprünglichen Bade vorhanden gewesenem betrug. Dieser Verlust, welcher bei sorgfältigem Luftabschlusse weit geringer ausfällt, lässt sich, wie schon erwähnt, durch Einwirkenlassen von schwefligsaurem Gase auf das gefällte Eisenoxyd ausgleichen. Leitet man, während die Lösung stattfindet, einen Strom von diesem Gase durch das Fass, so kann man, wie wir bei unseren Versuchen gefunden haben, bei der Arbeit im Grossen 20—50 Proc. von Eisenoxydulsalzen in dem regenerirten Bade gewinnen — ein Resultat, welches das angestrebte Ziel, die Erhaltung der ursprünglichen Stärke, weit überschreitet. In der Praxis ist die Anwendung der aus den Röstöfen entweichenden schwefligen Säure zu diesem Zwecke, wie dieselbe in der Specification unseres englischen Patentes (in der ersten Mittheilung) beschrieben worden, mit dem Uebelstande verknüpft, dass der stets gegenwärtige atmosphärische Sauerstoff alles Kupferchlorür auf Kosten eines Theiles zersetzten Eisenchlorürs zu Kupferchlorid umwandelt. Erst hiernach reducirt die schweflige Säure das suspendirte Eisenoxyd unter Bildung von unlöslichem schwefligsaurem und löslichem schwefelsaurem Eisenoxydul. Wir geben daher einer anderen Methode den Vorzug; dieselbe besteht darin, den unlöslichen Rückstand von der Lösung des Kupferoxydes mit schwefliger Säure zu behandeln. Die von der Bergart rasch in ein Abklärgefäss abgezogene trübe Lösung setzt das in ihr suspendirte Eisenoxyd bald ab; die Flüssigkeit wird dann in das Eisenabfälle enthaltende Fällungsgefäss gebracht; der nur wenig von der Kupferlösung zurückhaltende Absatz von Eisenoxyd wird für sich mit einem Strome von schwefligsaurem Gase behandelt und liefert eine zur Wiederverstärkung des Bades mehr als hinlängliche Menge Eisenoxydulsalz. Die Stärke des Bades wird mit einer titrirten Lösung von übermangansaurem Kali bestimmt. In einer Bemerkung zu der Beschreibung des Patentes machte ich auf die Eigenschaft des Kupferchlorids aufmerksam, den Kupfergehalt von Kupferglanz, Buntkupfererz und reichem Kupferstein aufzunehmen. (Auf Kupferkies hingegen übt das Kupferchlorid nur eine geringe Einwirkung aus und bloß das Eisen dieses Doppelsulfurets wird angegriffen.) Diese Reaktion des Kupferchlorids ist dem schon von Karsten beobachteten Verhalten des Kupferchlorids zu Schwefelsilber analog. Eine kochsalzhaltige Lösung von Kupferchlorid chlorirt nämlich und löst sowol Schwefelsilber als metallisches Silber, und auf dieser Reaktion beruht das alte spanische Patio-Verfahren zur Extraktion des Silbers aus seinen Erzen. Wir haben dieses Verhalten bei Anwendung des neuen Processes zur Verhüttung der ostcanadischen Erze benutzt, von denen mehrere sowol Gold als auch Silber enthalten, und gefunden, dass durch unser Eisenbad das Silber aus silberhaltigen Kupfererzen leicht extrahirt wird; aus der Lösung kann es dann mittelst Filtration durch schwammförmiges Kupfer (ähnlich wie bei Augustin's Kochsalzlaugerei) niedergeschlagen werden. Andere, mit reichem goldhaltigem Kupferstein angestellte Versuche zeigten, wie sich erwarten liess, dass der Rückstand, nachdem das Silber und das Kupfer durch unser Bad extrahirt worden, das

Gold in einem für seine Entfernung durch Chlorirung günstigen Zustande enthält. Es sind daher bei Anwendung des neuen Kupferprocesses auf gold- und silberhaltige Kupfererze, wie die in Colorado vorkommenden, die besten Erfolge zu erwarten.“

Das im vorigen Jahresberichte<sup>1)</sup> bereits kurz erwähnte Verfahren E. Kopp's der Behandlung von Erzen mit Eisenchlorid sei nun nach den vorliegenden Berichten<sup>2)</sup> *in extenso* geschildert. Es finden sich nicht selten werthvolle Mineralien, welche aber mit so viel Gangart und taubem Gestein vermischt, oder so feinkörnig eingesprengt sind, dass an eine eigentliche metallurgische Behandlung auf dem Wege der Schmelzung nicht zu denken ist: dies ist ganz besonders der Fall in einigen Gegenden Italiens und der Schweiz, wo die Brennstoffe, resp. Stein- und Braunkohlen, Holz und Holzkohlen selten und nur zu relativ hohen Preisen zu beziehen sind. Die Schmelzarbeit würde ein so grosses Gewicht werthloser Schlacken und ein so kleines an cementartigen Steinen liefern, dass der Werth des Metallproduktes kaum die Kosten seiner Darstellung decken würde. Die Verhältnisse wären aber ganz anders, wenn man die werthvollen Mineralien (wie z. B. Schwefelkupfer, Schwefelsilber, Schwefelantimonsilber, Rothgültigerz, Arsennickel u. s. w.) auf chemischem Wege behandelte, d. h. sie dem Einflusse von Reagentien aussetzte, welche die Metalle in einen löslichen Zustand brächten, oder sie auf eine Art modificirten, dass sie nachher theils auf chemischem, theils auf mechanischem Wege abgesondert werden könnten. Sicher ist dies nur möglich in den Fällen, wo das taube Gestein quarzartiger Natur ist, oder vorzugsweise aus sehr kieselsäurereichen Silicaten besteht, welche von den in Anwendung gebrachten Reagentien nur sehr schwer oder selbst gar nicht angegriffen würden. Oekonomisch vortheilhaft kann die hydrometallurgische Behandlung der Erze nur unter folgenden Bedingungen sein: 1) Anwendung von wohlfeilen und sonst werthlosen Reagentien; 2) dass der Consum der Reagentien nur der Quantität der in den Mineralien vorkommenden Metalle entsprechend sei; 3) dass keine complicirten oder kostspieligen Apparate, da man im Grossen arbeiten soll, anzuwenden seien; 4) dass man so viel als möglich die Intervention der Wärme vermindere, da es sich um Brennstoffersparniss handelt. Als Reagentien ist man natürlich auf Schwefel und Salzsäure, auf Kochsalz und Eisensalze beschränkt. Diese letzteren sind überall wohlfeil darzustellen, wo Kiese vorkommen, deren Oxydation überdies schweflige Säure, und in Folge Schwefelsäure liefern kann. Auf diese Ansichten gestützt hat nun E. Kopp eine Reihe Versuche unternommen. Sein Hauptagens war Eisenchlorid oder, was auf das nämliche herauskommt, eine Mischung von schwefelsaurem Eisenoxyd und Kochsalz, welche durch doppelte Zersetzung Eisenchlorid und schwefelsaures Natron bildet.

Als er Schwefeleisen, Schwefelkupfer, Speiss, Blende, Schwefelantimon,

1) Jahresbericht 1870 p. 115.

2) E. Kopp, Chemic. News 1870 Nr. 559 p. 83; Dingl. Journ. CXCI p. 403; Polyt. Centralbl. 1870 p. 1423; Schweiz. polyt. Zeitschrift 1870 p. 142.

Schwefelarsen und andere Verbindungen der Metalle mit Schwefel, Arsen und Antimon mit einer Auflösung von Eisenchlorid in der Wärme behandelte, stellte es sich heraus, dass in kurzer Zeit diese Verbindungen energisch angegriffen wurden, dass Eisen, Kupfer, Nickel, Antimon, Arsen in Verbindung mit Chlor treten und sich auflösen, während das Eisenchlorid in Eisenchlortür übergeht. Oefters wird feiner Schwefel niedergeschlagen. Die Gegenwart einer gewissen Quantität Kochsalzes befördert sehr die Reaktion, vermuthlich in Folge der Bildung von Doppelsalzen. Dieselben Resultate werden erhalten, wenn man bei gewöhnlicher Temperatur operirt; es wird unter diesen Umständen viel weniger Schwefel frei, aber dafür muss man die Materien nicht Tage, aber Wochen und selbst Monate lang auf einander einwirken lassen. Das Gemisch muss immer hinlänglich feucht und porös gehalten werden. In vielen Fällen wird die Einwirkung des Eisenchlorids durch von Zeit zu Zeit gemachte Zusätze von Schwefel- oder Salzsäure ungemein befördert. Versuche in grösserem Maassstabe, welche in Dieuze mit Schwefel- und Kupferkies, in Italien mit Kupfer-, Nickel- und sehr complicirten und zugleich sehr armen Silbererzen gemacht wurden, haben günstige Resultate gegeben. Man bereitet ganz einfach mit den zum Theil zerkleinerten Erzen einen so porös als möglich gehaltenen Haufen, welcher auf einen geebneten, mit undurchringlichem fetten Thon ausgefütterten Boden aufgeschüttet wird. Ringsum bringt man einen Graben an, in welchem sich die abfliessenden Salzlösungen ansammeln können. Auf den Haufen giesst man die mit Kochsalz versetzte Auflösung von Eisenchlorid. Bald bemerkt man durch die im Innern des Haufens sich entwickelnde Wärme, dass die chemische Einwirkung vor sich geht. Das Eisenchlorid wird zu Eisenchlortür reducirt, aber auf Kosten des Sauerstoffes der Luft geht das Eisenchlortür immer wieder in Eisenchlorid über, welches eine neue Portion der Erze wieder angreift, sich in Eisenchlortür verwandelnd, und so fort. Hierbei spielt der Eisenkies eine äusserst wichtige Rolle. Zwei Aequivalente Eisenkies liefern durch vollständige Oxydation schwefelsaures Eisenoxyd und freie Schwefelsäure. Das schwefelsaure Eisenoxyd und die entsprechende Menge Kochsalz geben Eisenchlorid und schwefelsaures Natron. Die freie Schwefelsäure zersetzt Kochsalz um freie Salzsäure zu bilden, welche unter dem Einflusse des Sauerstoffes Eisenchlortür in Eisenchlorid überführen lässt. Es bilden sich in der That so bedeutende Mengen schwefelsaures Natron, dass dieses Salz aus den Laugen in grosser Quantität krystallisirt ausgeschieden werden kann.

Bei den Silbererzen bemerkt man, dass das Silber in ziemlich kurzer Zeit in Auflösung erscheint, augenscheinlich als Chlorsilber löslich im überschüssigen Kochsalz. Oft aber verschwindet es wieder aus der Lösung, indem es entweder durch Eisenoxydulsalze als Metall oder durch noch vorhandene Schwefelverbindungen als Schwefelsilber gefällt wird. Jedenfalls kann es nach vollendeter Reaktion mit Beihülfe von Eisen durch Quecksilber amalgamirt und abgesondert werden. Das in Auflösung befindliche Kupfer wird am vortheilhaftesten durch metallisches Eisen als Cementkupfer gefällt. Um gelöstes Nickel, Antimon, Arsenik, Zink u. s. w. niederzuschlagen, möchte die Anwendung von Schwefelnatrium am zweckmässigsten sein. Mit einiger



Vorsicht können diese Metalle als Schwefelmetalle präcipitirt werden, ohne erhebliche Quantitäten Schwefeleisen mitzureissen. Das Schwefelnatrium wird leicht durch Reduktion des gebildeten schwefelsauren Natrons erhalten, und verwandelt sich wieder bei der Doppelzersetzung in Chlornatrium. Nach Absetzung der Schwefelmetalle werden die Laugen wieder zur Behandlung der Haufen benutzt, bis die Quantität von schwefelsaurem Natron sich so angehäuft hat, dass man einen Theil davon durch Krystallisation ausscheiden lassen muss, und dafür eine neue entsprechende Menge Kochsalz in Auflösung bringt. Wie ersichtlich, sind Eisenkies und Kochsalz im Grunde die Hauptreagentien, weil Eisenkies das nöthige schwefelsaure Eisenoxyd liefern kann. Der Eisenkies kann auch noch auf andere Art freie Säure liefern. Durch Röstung (die einmal eingeleitet auch ohne eigentliches Brennmaterial vor sich geht) giebt er gasförmige schweflige Säure, welche durch einen sehr einfachen Apparat (den man selbst ganz aus Holz construiren kann) in wässrige schweflige Säure umgewandelt werden kann. Diese letztere auf die Haufen geschüttet, verwandelt sich in ganz kurzer Zeit durch Oxydation in Schwefelsäure. In der Nähe von Sodafabriken oder in diesen selbst wird die directe Anwendung von Salzsäure ermöglicht und selbst vorthellhaft sein; jedenfalls wird die beschriebene Methode zur Extraction der Kupfer haltenden Eisenkiese, nach deren Röstung behufs der Schwefelsäurefabrikation sich als ganz praktisch bewähren. — Eine dem vorstehenden Verfahren gleich lautende Methode des Zugutemachens von Erzen mit Eisenchlorid liess sich O. Chalandre<sup>1)</sup> (für England) patentiren. (Die Anwendung von Chloreisen — Chlorid und Chlorür — in der Metallurgie ist schon früher vorgeschlagen worden von Gossage<sup>2)</sup>, M. Schaffner<sup>3)</sup> (!), Sterry Hunt<sup>4)</sup> u. A. d. Red.)

Die Gewinnung des Kupfers aus den Röstrückständen kupferhaltiger Pyrite<sup>5)</sup>, bildet gegenwärtig zu Newcastle am Tyne einen wichtigen Industriezweig. Clapham<sup>6)</sup> giebt über diesen neuen und interessanten Industriezweig folgende Schilderung. Vor dem Jahre 1850 wurde in den Districten von Newcastle noch kein Kupfer dargestellt. Erst im Jahre 1851 begannen J. und W. Allen in ihrer Sodafabrik zu Wallsend nach Longmaid's Process zu arbeiten, indem sie Pyrite, am besten kupferhaltige, in Apparaten, die eine genaue Regelung des Luftzutritts zu verschiedenen Zeiten der Operation gestatteten, mit Kochsalz gemengt, erhitzten. Das sich hierbei entwickelnde Chlorgas diente zur Chlorkalkbereitung, während

1) O. Chalandre, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1871 p. 360; Dingl. Journ. CC p. 335; Polyt. Centralbl. 1871 p. 714; Berg- u. hüttenm. Zeit. 1871 p. 232.

2) Jahresbericht 1859 p. 89.

3) Jahresbericht 1862 p. 119.

4) Jahresbericht 1870 p. 112.

5) Jahresbericht 1868 p. 117.

6) Clapham, Chemic. News 1871 Nr. 582 p. 26; Monit. scientif. 1871 p. 403; Deutsche Industriezeit. 1871 p. 102; Berg- u. hüttenm. Zeit. 1871 p. 119; Dingl. Journ. CXIX p. 302; Polyt. Centralbl. 1871 p. 511; Chem. Centralbl. 1871 p. 249; Berggeist 1871 Nr. 46 p. 293.

der Röstrückstand nachdem er durch Auslaugen mit Wasser von dem Natriumsulfat befreit worden war, das Material zur Gewinnung des Kupfers abgab. In den Alkaliwerken zu Wallsend extrahierte man aus den Rückständen so viel Kupfer, dass wöchentlich 80 Centner Kupfervitriol dargestellt werden konnten. Die Fabrikation des Kupfersulfat geschah einfach auf die Weise, dass man die Röstrückstände mittelst Schwefelsäure in Bleigefässen unter Anwendung von Dampf digerirte, wobei der grösste Theil des durch die Röstung unlöslich gewordenen Eisenoxyds zurückblieb. Die aus der concentrirten Lauge zuerst gewonnenen Kupfervitriolkrystalle waren fast ganz eisenfrei, während bei den späteren Krystallisationen der Eisengehalt in dem Grade zunahm, dass schliesslich eine Abscheidung des Kupfers durch Eisengranalien und eine Verarbeitung der entkupferten Laugen auf Eisenvitriol nothwendig wurde. Einige Jahre später errichteten W. Gossage Kupferwerke zu Wellington, Russel zu Walker und Mease zu Jarrow. Der Betrieb derselben stützte sich auf die Verwendung der Pyrite zur Schwefelsäurefabrikation. Die zur Röstung benutzten Kiese waren theils irische (aus den Wicklow-Minen, die seit 1838 ausgebeutet werden und neben 30 bis 35 Proc. Schwefel bis zu 4 Proc. Kupfer enthalten), theils Cornish-Pyrite (aus Dorset, Devon und Cornwall, 25 bis 30 Proc. Schwefel und 1 bis 2 Proc. Kupfer enthaltend). Die Rückstände von diesen Pyriten (Brände) wurden als ein geringhaltiges ockeriges Kupfererz ausgenutzt. Nach einer Mittheilung von Th. Wilson<sup>1)</sup> wurden die nach dem Abrösten bleibenden Brände, die unter allen Umständen stets noch reichlich so viel Schwefel enthalten, als zur Bindung des Kupfers erforderlich ist, in der Menge von 100 Thln. mit 5 Thln. ungeröstetem Pyrit, 15 Thln. Quarzsand und 15 Thln. Rohschlacke gemengt und im Flammenofen auf Stein (mit 20 bis 30 Proc. Kupfer) verschmolzen, der dann auf Concentrationsstein (mit einem Kupfergehalt von 50 Proc.) und schliesslich zu Schwarzkupfer verschmolzen wurde; letzteres wurde nach Swansea gebracht und dort in raffinirtes Kupfer übergeführt. In grösserm Maassstab als die Vorgenannten fing im Jahr 1858 das Haus Pattinson & Co. an, die kupferhaltigen Kiesbrände auf Kupfer zu verarbeiten. Das fallende Schwarzkupfer wanderte gleichfalls nach Wales, um in den dortigen Kupferwerken auf Garkupfer verarbeitet zu werden. Die Gesamtproduktion von Kupfer am Tyne betrug jedoch im Jahre 1858 nicht viel mehr als 8000 Ctr.

Im Jahre 1865 entstanden die grossen Kupferwerke zu Hebburn, in welchen die Röstrückstände von spanischen Pyriten auf hydrometallurgischem Weg auf Kupfer verarbeitet wurden. Die iberischen Kiese waren theils solche aus der Provinz Huelva (sogen. Mason's Pyrit mit 50 Proc. Schwefel und 4 Proc. Kupfer)<sup>2)</sup>, theils aus der Sierra von Tharsis (der Tharsis-Pyrit von der von Glasgower Capitalisten gegründeten Tharsis Mining Company enthält 48 bis 50 Proc. Schwefel und 3 bis 4 Proc. Kupfer). Seit dieser Zeit hat

1) Vergl. J. Percy, Metallurgie. Uebertragen u. bearbeitet von Fr. Knapp. Braunschweig 1862 p. 438.

2) Vergl. R. Wagner, Chemische Fabrikindustrie. Leipzig 1869 p. 564.

die Kupfergewinnung aus den Kiesbränden auch auf den älteren Werken grosse Dimensionen angenommen und erst in jüngster Zeit ist zu gleichem Zweck ein grosses Etablissement, die Bede Metal Company zu Jarrow, entstanden. Im Jahre 1869 betrug die Produktion an Kupfer in den Fabrikdistrikten am Tyne ungefähr 82,000 Ctr.; davon gingen 5600 Ctr. als Kupfersulfat in den Handel. Der Werth dieser Produktion belief sich auf 340,000 £. Im Jahre 1870 war die Kupfererzeugung eine noch weit bedeutendere.

Der Verbrauch an Pyriten in den Schwefelsäurefabriken des Vereinigten Königreichs machte im Jahre 1869 beinahe das Quantum von 400,000 Tonnen aus. Es wurden nämlich

α) importirt:

aus Norwegen . . .	69,091 Tonnen
„ Holland . . .	13,983 „
„ Portugal . . .	140,805 „
„ Spanien . . .	99,648 „
„ anderen Ländern .	2,420 „
	<hr/>
	319,947 Tonnen;

β) producirt:

in Irland . . . . .	56,291 Tonnen
in Cornwall und anderen Districten	19,658 „
	<hr/>
	395,896 Tonnen

Von diesem Quantum waren 265,453 Tonnen kupferhaltiger Pyrit; davon wurden eingeführt:

aus Norwegen . .	25,000 Tonnen
„ Portugal . .	140,805 „
„ Spanien . .	99,648 „
	<hr/>
	265,453 Tonnen.

So beträchtlich der Import an Schwefelkies im Jahre 1869 war, so wird er doch durch den des Jahres 1870 bei weitem übertroffen. In dem genannten Jahre entzifferte sich nämlich die Einfuhr auf 400,000 Tonnen. Es liegt auf der Hand, dass vorstehende Thatsache von grossem Einfluss auf die Entwicklung der britischen Sodafabrikation sein muss. Die Darstellung von Kupfer und die Bereitung von Soda sind nun zwei Industriezweige geworden, die in steter Abhängigkeit von einander stehen. Durch die Errichtung von Kupferwerken in den Fabrikdistrikten am Tyne ist der Einfuhr von Pyriten wesentlich Vorschub geleistet und der Preis des Schwefels zur Sodafabrikation beträchtlich verringert worden. In der That ist der Schwefel seit 1865 um 40 Proc. im Werth gesunken.

Das Verfahren der Extraction des Kupfers aus den spanischen Pyriten ist im Wesentlichen folgendes: Zunächst wird durch Rösten in zweckmässig construirten Oefen, wie in dem Gerstenhöfer'schen Schütt- oder Röstofen, der Schwefel so vollständig als möglich in Form von schwefliger Säure entfernt, die, in Schwefelsäure übergeführt, zur Fabrikation von Sulfat und Soda dient. In den Röstrückständen der englischen Sodafabriken finden sich im Durchschnitt neben 4 Proc. Schwefel 3 bis 5 Proc. Kupfer, 4 Proc. Kiesel-

erde und kleine Mengen von Silber und Blei; der Rest ist Eisenoxyd. In den französischen, seit Kurzem deutschen Fabriken des Ober-Elsass, in denen man Kiess aus den Gruben von Saint-Bel in Lyon verarbeitet, bestehen die Brände aus 8,5 Proc. Eisenmonosulfuret und 71,5 Proc. Eisenoxyd. Die Verarbeitung der Röstrückstände geschieht in den Kupferwerken nach Henderson's Process <sup>1)</sup>. Zu dem Ende werden die Brände mit 10 bis 20 Proc. Kochsalz in mässig erwärmten Muffelöfen geröstet. Dadurch wird das Kupfer der Rückstände in wasserlösliche und flüchtige Chlorkupferverbindungen übergeführt. Die ersteren werden durch Auslaugen des Röstgutes und die letzteren in einem mit Koks gefüllten Condensator, der mit Salzsäure beschickt ist, gewonnen. Aus der kupferhaltigen Flüssigkeit fällt man das Kupfer mit Hilfe von Eisenabfällen oder von Eisenschwamm, welchen man aus dem Eisenoxyd der Rückstände durch Reduction derselben mittelst Kohle in einem Muffelofen erhält. Das gefällte Kupfer wird sorgfältig gewaschen, dann getrocknet und in einem Flammenofen auf Rohkupfer (*pimple copper*) verschmolzen, letzteres wird durch nochmaliges Schmelzen unter Mitwirkung eines Luftstromes in ein reineres Rohkupfer (*blister copper*) übergeführt, das zuletzt durch Raffination in Barrenkupfer (*cake or ingot copper*) umgewandelt wird <sup>2)</sup>. Der vom Auslaugen in den Bottichen bleibende Rückstand ist fast reines Eisenoxyd und dient in den Puddelöfen und Blauöfen als reines Eisenerz <sup>3)</sup>. Die Analyse der Rückstände ergab in 100 Theilen:

Eisenoxyd .	90,00
Kieselerde .	6,00
Wasser etc. .	4,00
	<hr/>
	100,00

Bis auf die neueste Zeit liess man das Silber und das Blei in den Kiesbränden unberücksichtigt, in jüngster Zeit ist es jedoch F. Claudet in London (siehe Silber p. 100) gelungen, wenigstens das in den Röstrückständen enthaltene Silber ökonomisch vortheilhaft zu gewinnen. Nach dem patentirten Verfahren des Genannten wird das Silber, welches in der Lauge in Form von Chlorsilber-Chlornatrium sich befindet, vor der Fällung des Kupfers in Gestalt von Silberjodid abgeschieden. Der Niederschlag enthält ausser Jodsilber Kupferchlorür und Kupferoxychlorid, ferner geringe Mengen von Blei und basischem Eisenoxydsalz; man behandelt ihn mit Salzsäure, um die Kupferverbindungen zu lösen, und erhitzt ihn hierauf mit Wasser und

1) Jahresbericht 1868 p. 117.

2) E. Kopp macht (Monit. scientif. 1870 p. 707; Dingl. Journ. CXCIX p. 403; Polyt. Centralbl. 1870 p. 1425) den Vorschlag, die kupferhaltigen Kiesabbrände, nachdem sie einige Zeit der Luft und Feuchtigkeit ausgesetzt waren, mit einer Lösung von Kochsalz zu besprengen. Die Reaktion vollziehe sich schnell, könne aber noch beschleunigt werden, wenn man der Kochsalzlösung etwas Salzsäure zusetzt. Das Kupfer geht beim Auslaugen vollständig als Chlorkupfer in die Lösung.

3) In jüngster Zeit hat Claudet den Vorschlag gemacht, die Rückstände mit 5 Proc. Portlandcement zu mengen und aus dem Gemisch künstliche Steine zu pressen. Vergl. Revue universelle X 6 livr. pag. 211; Berg- und hüttenm. Zeit. 1871 p. 211.

metallischem Zink, wodurch metallisches Silber sich ausscheidet und lösliches Jodsink sich bildet, welches zum Füllen neuer Silbermengen dient. Das Jod findet somit immer von Neuem wieder Verwendung. Das beim Erhitzen der Röstrückstände mit Kochsalz sich bildende Natriumsulfat blieb bisher unbe-  
nutzt, doch geht man gegenwärtig damit um, es aus den entkupferten und ent-  
silberten Laugen zu gewinnen.

Zum Schluss seien folgende statistische Notizen über die Produktion, Einfuhr, den Export und den Verbrauch des Kupfers in England im Jahre 1869 gegeben:

**α) Kupfer aus eigentlichen Kupfererzen**

erzeugt in Cornwall und Devon . . .	6794 Tonnen	
„ in Wales . . . . .	346 „	
„ auf der Insel Man . . . . .	30 „	
„ in Irland . . . . .	1022 „	
„ durch Fällung . . . . .	99 „	
		8291 Tonnen

**β) Kupfer aus Pyriten**

erzeugt am Tyne . . . . .	4100 Tonnen	
„ in Lancashire u. an anderen Orten	3500 „	
		7600 „

**γ) Einfuhr (Erze, Rohkupfer und Gar-  
kupfer, als reines Metall in Rechnung  
gebracht)**

aus Chili . . . . .	42,000 Tonnen	
aus Australien . . . . .	7500 „	
vom Cap der guten Hoffnung, aus Nor- wegen, Nordamerika etc. . . . .	13,597 „	
		63,097 „
		78,988 Tonnen

**Die Ausfuhr an Kupfer betrug:**

engl. Kupfer . . .	42,569 Tonnen
fremdes Kupfer . .	12,309 „
	54,878 Tonnen

**Der Verbrauch an Kupfer in England bezifferte sich**

1864 auf 20,120 Tonnen
1865 „ 26,514 „
1866 „ 28,326 „
1867 „ 20,305 „
1868 „ 17,400 „
1869 „ 21,665 „

im Durchschnitt mithin auf 22,388 Tonnen (= 454,924 Zollctr.).

In jüngster Zeit sind Methoden der Extraction des Kupfers aus seinen Erzen und den Röstrückständen kupferhaltiger Pyrite beschrieben worden, die sich auf die Anwendung des Chloreisens —  
entweder als Chlorür<sup>1)</sup> oder als Chlorid<sup>2)</sup> — gründen. Im Interesse

<sup>1)</sup>Jahresbericht 1870 p. 112.

<sup>2)</sup>Jahresbericht 1870 p. 115.

der Geschichte der Kupfergewinnung auf nassem Wege ist daran zu erinnern, dass M. Schaffner bereits im Jahre 1858 (auf Anregung des Directors der grossen Kupferhütten zu Swansea, Herrn Herrmann) sich mit der Kupfergewinnung aus den kupferhaltigen Abbränden der spanischen Pyrite beschäftigte. Schaffner unterwarf diese Rückstände der chlorirenden Röstung mit Kochsalz und zeigte, dass dies ein passender Weg sei. In B. Kerl's metallurgischer Hüttenkunde<sup>1)</sup> ist dieser Thatsache Erwähnung geschehen. Schaffner wendete jedoch auch die Mutterlauge nach der Ausfällung mit Eisen — mithin Eisenchlorür — wieder zur chlorirenden Röstung an. — Die Erze oder Röstrückstände wurden damit befeuchtet; man liess sie in Haufen einige Wochen an der Luft liegen, wobei sich Eisenchlorid und basische Eisensalze bilden. Schon das Eisenchlorid löst lebhaft Kupferoxyd und selbst Schwefelkupfer auf. Hierauf kam die Masse in den Röstofen, die basischen Salze wurden durch das Erhitzen unlöslich und indem sich das überschüssige Eisenchlorid zersetzte, fand eine kräftige Chlorirung des Eisens statt. Die Erze wurden dann mit Salzsäure befeuchtet, ausgelaugt und aus der Lauge das Kupfer mit Eisen gefällt<sup>2)</sup>.

A. Khuen<sup>3)</sup> berichtet über die Anwendung von Rundschaftöfen für den Kupferhüttenbetrieb. Auf der Kupferhütte zu Mühlbach, welche im Jahre 1849 in Betrieb gesetzt wurde, wurden bisher die durch eigenen Bergbau gewonnenen Erze (Kupferkiese in eisenspathiger und quarziger Gangart, welche in schiefriger Grauwacke brechen) in Krummofen verschmolzen, die gewonnenen Halbprodukte auf denselben angereichert, auf Schwarzkupfer verarbeitet, und das Schwarzkupfer auf kleinen Garherden (Rosettirherden) als Rosettenkupfer dargestellt. Die Quantität der Erze hat sich seit dem Jahre 1849 von 4000 Ctrn. auf 34000 Ctr., die Kupfererzeugung von 450 Ctrn. auf 3500 Ctr. Rosettenkupfer gesteigert, woraus man auf das Aufblühen des noch jungen Kupferwerkes schliessen kann. Um aber gegenüber dem Abschlagn der Kupferpreise, dem Mangel an Eisenbahnen in jener Gegend und anderen ungünstigen Verhältnissen das Werk zu kräftigen, war es nöthig, alle möglichen Verbesserungen einzuführen. Die Gewerkschaft entschloss sich daher früher zu dem Bau eines Rundschaftofens, später zu dem Bau eines Kupfer-Gasraffinirfens, und es waren beide Oefen, weil nicht grosse Massen Erze zu verhütten sind, im kleineren Maassstabe den localen Verhältnissen anzupassen. Die Pläne zu den beiden Oefen lieferte der Hütteningenieur Hering.

Der Rundschaftofen, über welchen und die bisher mit demselben erlangten Resultate der Verf. jetzt berichtet, wurde nach der beiliegenden Zeichnung ausgeführt. Fig 22 zeigt den Grundriss im Form-Niveau, Fig. 23 den Querschnitt im Aufriss nach dem Schlackenabstich. Der Ofengrund ist

1) Vergl. B. Kerl, Handb. der metallurg. Hüttenkunde, 2. Aufl. Freiberg 1863 II. p. 591.

2) Ausführlich beschrieben ist M. Schaffner's Verfahren der Kupferextraction mittelst Eisenchlorür im Jahresbericht 1862 p. 119—124.

3) A. Khuen, Oesterreich. Zeitschr. f. Berg- u. Hüttenwesen 1871 Nr. 22; Polyt. Centr. 1871 p. 975.

aus feuerfesten Steinen gemauert und mit Luftkanälen, deren Hauptkanal ausserhalb der Hütte zu Tage mündet, versehen; über diese ist eine Lehn-  
schicht gestampft, und hierauf der Bodenstein gelegt; auf diesem wurde b  
drei Zustellungen der Tiegel aus Chamottegestübbe geschlagen; in letzter

Fig. 22.

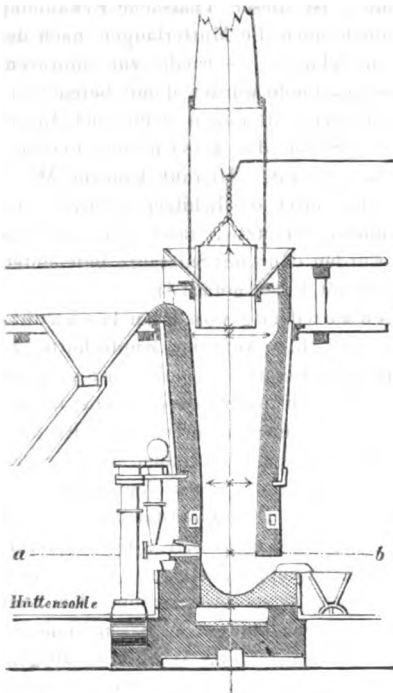
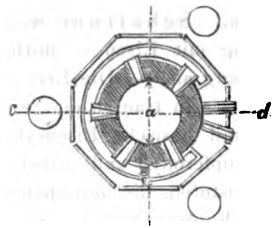


Fig. 23.



Zeit ist man jedoch wegen nicht ge-  
nüglicher Haltbarkeit des Tiegels  
nicht ohne Erfolg versuchsweise hier-  
von abgegangen. Das Mauerwerk ober-  
halb des Grundbaues bis zur Höhe  
des Schlackenabstiches wurde anfäng-  
lich aus gewöhnlichen, fettgebrannten  
Ziegeln achteckig gemauert herge-  
stellt; seit der Zeit aber, wo man sich  
von der nicht genügenden Haltbarkeit  
des Tiegels überzeugte, wurde das-  
selbe aus feuerfesten Ziegeln gebaut.  
Dieses Mauerwerk wird mittelst gusse-  
eiserner Ankerplatten, welche durch  
schmiedeeiserne Bänder verbunden

sind, zusammengehalten. Vom Schlackenabstich aufwärts bis zum Trag-  
ring ist das Gestelle der Einfachheit halber in Kreisform aus grossen  
feuerfesten Schablonsteinen beschaffen; dasselbe wird oberhalb der Formen  
mittelst ins Gestelle eingelassener gusseiserner Kühlrohre und unter den  
Formen durch die gusseiserne Wasserrinne, in welche das Form- und Kühl-  
wasser zum gemeinsamen Abfluss nach dem Wasserbassin geleitet wird,  
gekühlt und vor dem Durchfressen geschützt. Der obere Ofenschacht wird  
durch drei gusseiserne Säulen, auf welchen ein gusseiserner Tragkranz sitzt,  
getragen; auf diesem Tragring ist ein starker eisenblecherner Conus, der  
unten nach innen, oben nach aussen mit starken Winkeleisenringen versehen  
ist, aufgesetzt, und dieser ist mit aus gewöhnlichem Thon gebrannten Rund-  
ziegeln ausgefüllt. Der gusseiserne Tragring wird nebstbei als Auflage  
für die blechernen Windleitungsrohre benutzt; auch das bleierne Central-  
Kühlwasser-Leitungsrohr um den Ofen ist an denselben angehängt; von diesem  
wird mittelst in Zweigröhren angebrachter Messingwechsel das Kühlwasser

entsprechend den Kühlröhren und Formen zugeführt. Der Durchmesser des Ofens beträgt am Form-Niveau bis zur Höhe des Tragringes 3 Fuss; von da erweitert sich derselbe bis zur Gicht auf 4 Fuss. Die ganze active Höhe des Ofens von der Hüttensohle bis zum Gaskanal betrug anfänglich  $15\frac{1}{2}$  Fuss, wurde aber auf  $14\frac{1}{2}$  Fuss abgemindert, so dass nun die Höhe von der Hüttensohle zu den Formen 3 Fuss 6 Zoll, von da bis zum Tragring 3 Fuss 3 Zoll und von da bis zum Gaskanal 7 Fuss 3 Zoll beträgt. Die Höhe des Füllconus und des Fülltrichters beträgt noch 3 Fuss 10 Zoll. Die Gicht ist mit der üblichen Aufbevorrichtung versehen, während sich unter derselben der Gaskanal nach der Flugstaubkammer und der Esse abzweigt. An der Gicht musste nachträglich zur Abführung der während des Setzens besonders stark entweichenden und über den Gichtboden sich ausbreitenden Dämpfe ein über das Hüttendach emporreichender Gaskamin angebracht werden; die zwischen Füllhut und Fülltrichter ausdringenden Gase (ein Gemisch von Schwefelwasserstoff und Arsenwasserstoff), welche nun von diesem Kamin angesogen werden, wirkten der Art vergiftend auf die Mannschaft, dass Setzer im betäubten Zustande von dem Gichtboden fortgetragen werden mussten und erst nach tüchtigem Erbrechen wieder zu sich kamen.

Ein weiterer Uebelstand, welcher bei dem Umstande, dass die Hälfte der Gattirung sich in Schliechform befindet, dadurch entstand, dass bei dem hohen Flugstaubfall von täglich 50 bis 60 Ctrn. der Gasleitungskanal zur Flugstaubkammer sich rasch anfüllte, und selbst die Flugstaubkammer zur Aufnahme solcher Massen Flugstaub unzureichend war, somit ein tägliches Räumen des Gasleitungskanals, selbst ein öfteres Räumen der Flugstaubkammer während des Schmelzganges nothwendig gewesen wäre, wurde dadurch beseitigt, dass an der Einmündung der Gase in den Kanal ein Trichterapparat angebracht wurde, welcher einen Theil des Flugstaubes durch eine Blechröhre zum täglichen Fortschaffen in eine separate kleine Kammer leitet, während der andere Theil Flugstaub mit den Gasen über diesen hinweg in eine grössere Flugstaubkammer unter  $45^{\circ}$  Fallwinkel abgeführt wird. Die von der Flugstaubkammer aufsteigende Esse versah man mit einer Klappe, um das Anziehen von Flugstaub in dieselbe zu vermindern; auch wurde der Querschnitt des Ofens an der Gicht von 4 Fuss auf 4 Fuss 9 Zoll erweitert und dadurch die Einwirkung des Gebläsedruckes an der Gicht vermindert. Dem Ofendurchmesser von 3 Fuss wurden fünf schmiedeeiserne Wasserformen der Art eingepasst, dass die drei rückwärts stehenden Formen sich in der Mitte kreuzen, die zwei vorderen Formen 3 Zoll vom Formmittel vorstehen, womit ein Reinhalten der Schlackenstiche und eine bessere Ausnutzung der Windpresse im Auge behalten wurde, da bei dem Ofendurchmesser von nur 3 Fuss, wenn sämtliche Formen sich im Centrum kreuzen, eine gegenseitige Rückwirkung der Windströmung zu befürchten sein dürfte. Die Formen haben 2 Zoll 3 Linien Rüsselweite und werden mit 1 Zoll Neigung eingelegt. Die Windmenge beträgt für sämtliche fünf Formen 700 bis 800 Kubikfuss pro Minute bei 8 bis 9 Linien Quecksilberpressung. Das Tümpelisen mit Wasserkühlung, welche die Verkrustung (Festwerden) der Schlackenstiche oder bei nicht genügender Verköhlung dessen Abfressen zur Folge hat, wurde



beseitigt und durch zwei in die Gestellsteine eingelassene Eisenstangen vortheilhaft ersetzt; die vordere Eisenstange,  $1\frac{1}{4}$  Zoll dick und  $2\frac{1}{4}$  Zoll hoch, lässt man vorstehen, um bei Ofen-Räumungen mit dem Würzeisen die Gestellsteine nicht zu beschädigen. Der Abstand von den Formen zum Schlackenstich wurde von 6 auf 11 Zoll gesetzt; dadurch ist ermöglicht, dass die Formen nach jedesmaligem Schlackenabstich besser abgeräumt werden können; auch bekommt die Hitze Raum, niederzugehen, und es werden daher so Ansätze an den Formen mehr verhindert; überhaupt wird die Hitze mehr ausgenutzt, da ein Ausblasen derselben während des Schlackenabflusses nicht vorkommt. Die Schlacken werden in gusseiserne Töpfe abgestochen, und diese mittelst eines zweirädrigen gusseisernen Karrens auf die Halde transportirt.

Der Rohlech wird in Wasser geleitet (granulirt). Dabei traten früher oft heftige Explosionen ein, deren man jedoch immer mehr Herr geworden ist, und die bei dem letzten Schmelzgange schon gar nicht mehr vorkamen. Ueber dem Granulirbassin wurde ein Tellerapparat angebracht, welchem und von da dem Granulirbassin der Lech auf eisernen Rinnen zugeführt wird. Man beabsichtigt dabei, den Lech möglichst wenig in Granalienform darzustellen, vielmehr ihn in Stückform für die Röstung in Haufen zu gewinnen, was auch so ziemlich erreicht ist. Bei der immensen Hitze in geschlossenen Oefen erreicht der fallende Rohlech und damit der denselben aufnehmende Tiegel eine solche Hitze, dass dabei der sehr eisen- und schwefelreiche Rohlech ungemein gefrässig wird und selbst die solideste Ofenzustellung zu Grunde richtet, ja selbst die aus feuerfesten Ziegeln mit grosser Genauigkeit hergestellten Ofenwandungen abfrisst. Als der Ofenunterbau noch aus gewöhnlichen, zwar fest gebrannten Mauerziegeln beschaffen war, musste die Schmelzung, ungeachtet der Tiegel aus solidestem Chamottegestübbe geschlagen war, zweimal in Folge Durchfressens des Leches unterbrochen werden. Versuche, den Ofen ohne Gestübbe zuzustellen, gaben befriedigende Resultate und die Aussicht, dass man bei Neuherstellung des Ofenunterbaues in Quadersteinen mit eigens formirtem Chamottesteinfutter, oder, wenn dies unzureichend sein sollte, durch Gestelleverköhlung auch diesen Uebelständen begegnen kann. Sehr lohnend ist es auch, durch entsprechenden Zusatz von geröstetem Rohlech dem beim Schmelzen fallenden Rohlech eine weniger gefrässige Beschaffenheit zu geben, da dieser Zuschlag nebstbei auch auf den Schmelzgang und auf die weitere Verarbeitung der damit angereicherten Rohleche einen günstigen Einfluss hat.

Beim Verschmelzen ganz gleicher Beschickung und Gattirung der Erze zeigte sich bei der Schachtofenarbeit, dass der Rohlech 1 bis  $1\frac{1}{2}$  Proc. ärmer an Kupfer,  $\frac{1}{2}$  bis 1 Proc. ärmer an Schwefel, hingegen 2 bis 3 Proc. reicher an Eisen fiel, als im Krummofen. Das Quantum des gefallenen Rohlechkes konnte keiner Vergleichung unterzogen werden, weil eine Menge Flugstaub und Ofenbrüche als Röstprodukte resultirten. Die gefallene Schlacke verhielt sich dem Kupferhalt nach analog der vom Krummofenschmelzen, zeigte sich 1 Proc. ärmer an Eisen, 3 Proc. reicher an Kieselsäure, womit

die höhere Eisenhalt des Rohlechkes bei Schachtofenarbeit im Zusammen-

hange steht. Wenn schon diese Ausfälle, welche vermöge der grösseren Hitze im Ofen naturgemäss sind, die Schachtofenarbeit belasten, so kann der damit geschaffene, etwas höhere Lechfall zu den entgegenstehenden Vortheilen wohl gar nicht mit in Rechnung gezogen werden, umso mehr nicht, da, wie man sich bereits überzeugt hat, bei gehöriger Behandlung der Concentrationsarbeiten der erhöhte Eisengehalt der Rohleche weder auf die Schmelzungen, noch auf die Kupferqualität einen anderen störenden Einfluss ausübt, als den, welcher durch etwas vermehrtes Schmelzgut beim Anreichern der Leche entstehen dürfte.

Aus der, der Abhandlung beigegebenen Zusammenstellung des Ergebnisses der Schmelzgänge, auf die hier verwiesen werden muss, ersieht man, welche Vortheile der Rundschaftofen selbst bei kleinerem Maassstabe gegenüber den Krummöfen auch bei Verhüttung von Kupferkiesen bietet. Derselbe übersteigt dormalen in der Tagesleistung drei Krummöfen mit nahezu 32 Proc. Kohlenersparung, welche sich nach und nach noch wesentlich erhöhen wird. Jedem Fachmanne wird aber auch der Uebelstand auffällig sein, welcher aus dem hohen Flugstaubfall hervorgeht, und welcher in den Schliechen, die in so grosser Menge ins Vorlaufen kommen, seine Ursache hat. Versuche, den Schliech mit Kalkmilch zu fester Masse zu binden, ergaben kein günstiges Resultat, da mindestens 10 Proc. Kalk zu annähernd genügender Bindung nothwendig wären, dieser aber bei dem hohen Eisengehalt der Erze den Lechfall wesentlich vermehren würde. Bei Koksfeuerung, die jedoch auf dem Mühlbacher Werke wegen der localen Verhältnisse in weiter Ferne sein dürfte, würde sich der Flugstaubfall und das Vorrollen der Schlieche beim Schmelzen wesentlich abmindern. So wie der Schachtofenbetrieb, will man dadurch den möglichst grossen Nutzen schaffen, manche nicht unbedeutende Nebeneinrichtungen bedingt, so wird es überhaupt auch Aufgabe, die Art der Erzaufbereitung dem geänderten Hüttenbetriebe anzupassen. Es wird bei der wohlfeileren Verhüttungsweise der Erze durch die Schachtofen bei Erzen mit geringerem Unterschiede des spec. Gewichts, wie eben bei Kupferkiesen, die in Spatheseisenstein brechen, weniger darauf ankommen, dieselben durch möglichst feines Aufschliessen noch bestmöglichst als Schlieche im Gehalte zu concentriren; es wird vielmehr anzustreben sein, überhaupt an Erzen zuzuhalten, was nur immer möglich ist, wenn sie auch etwas ärmer an Halt sein sollten, und nur die ganz armen Pochgänge in Schliechen, die mehr eingesprengten Erze dagegen, quarzige und späthige für sich getrennt, durch continuirliche Setzmaschinen mit geringerem Calo als durch Pochen und Waschen als Setzerze darzustellen. Auf diese Art wird sicherlich, nicht allein der Flugstaubfall vermindert, sondern überhaupt die Leistung des Schachtofens erhöht werden.

C. M. Tessié du Motay<sup>1)</sup> (in Paris) hat ein neues Verfahren zum Rösten der Kupferkiese ausfindig gemacht. Die Kiese werden zu-

1) C. M. Tessié du Motay, *Mechanic's Magazine* 1870 Dec. p. 474; *Monit. scientif.* 1871 p. 403; *Dingl. Journ.* CXCIX p. 220; *Berg- und hüttenm. Zeit.* 1871 p. 95; *Chem. Centralbl.* 1871 p. 182; *Polyt. Centr.* 1871 p. 514.

nächst in einem Schachtofen *H* Fig. 24 und 25 geschmolzen und dann durch ein Rohr oder einen Kanal *I* in den Röst- oder Rührapparat geleitet. Dieser Apparat besteht aus zwei Kammern *A*, *A'*, welche durch einen Kanal *B* mit

Fig. 24.

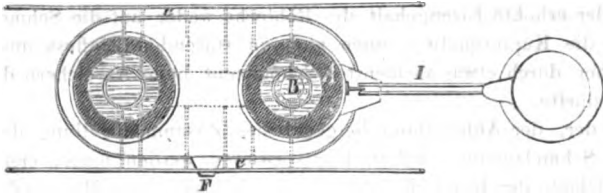
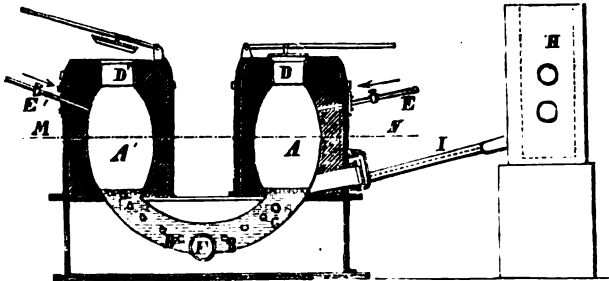


Fig. 25.



einander in Verbindung stehen. Eine Anzahl Röhren *c*, *c*, *c* führt in die Mitte des geschmolzenen Erzes, welches in den Kammern enthalten ist, und in den Kanal *B* Ströme von Luft oder Sauerstoff oder nöthigenfalls gemischte Ströme von Luft und brennbaren Gasen. Am oberen Ende einer jeden der beiden Kammern befinden sich für den Austritt der Gase Oeffnungen *D*, *D'*, welche abwechselnd geschlossen werden können; ferner sind am oberen Theile einer jeden der zwei Kammern *A*, *A'* Leitungsröhren für gepresste Luft *E*, *E'* angebracht, welche mit Hähnen versehen sind. Dadurch kann man auf die geschmolzene Masse, bald auf der einen und bald auf der anderen Seite derselben, einen Druck ausüben, welcher sie zwingt, durch den Kanal *B* zu passiren, so dass sie abwechselnd in der einen und in der anderen der beiden Kammern vereinigt wird. Diese abwechselnde Bewegung rückwärts und vorwärts verursacht ein regelmässiges mechanisches Rühren, wobei die der Masse ertheilte Bewegung und die Unterschiede in der Dichtigkeit der verschiedenen Portionen der geschmolzenen Masse zusammen wirkend eine innige Mischung hervorbringen und folglich die durch die Luft, den Sauerstoff oder die Gase hervorgebrachten chemischen Reactionen erleichtern. Das Abstechen wird durch eine Oeffnung *F* am untersten Theile des die zwei Kammern vereinigen- den Kanales *B* bewerkstelligt. Der so erhaltene Kupferstein wird wieder in einem Schachtofen geschmolzen, dann wieder in demselben Apparate geröstet, und diese Operationen werden so oft wiederholt, als man es für nöthig findet. Ein Zuschlag von Kieselerde wird in einer der Beschaffenheit des Erzes ent-

sprechenden Quantität angewendet, um das während des Röstprocesses erzeugte Eisenoxyd zu verschlacken. Man erhält auf diese Weise einen sehr kupferreichen Stein, welchen man bloss noch zu reduciren und gar zu machen braucht. —

H. Wedding<sup>1)</sup> theilt die Resultate von ihm und Anderen angestellten Versuchen über das Raffiniren des Kupfers mittelst Wasserdampfes<sup>2)</sup> mit. Als man vor einigen Jahren damit umging, den Wasserdampf zum Reinigen des bei der Entsilberung erhaltenen zinkhaltigen Bleies zu benutzen<sup>3)</sup>, sah sich der Verf. veranlasst, eine Reihe von Versuchen über die Wirksamkeit des Wasserdampfes nicht nur auf Blei, sondern auch auf andere geschmolzene Metalle und Metallverbindungen anzustellen, unter Anderem auch den Einfluss des Wasserdampfes auf ein durch Schwefel und durch verschiedene fremde Metalle verunreinigtes Kupfer zu untersuchen. Es lag nämlich die Voraussetzung nahe, dass Wasserdampf auf ein solches Kupfer einen ähnlichen Einfluss wie auf Blei ausüben müsse, da jenes wie dieses zu den Metallen gehört, welche den Wasserdampf nicht zersetzen, während die Verunreinigungen in beiden Fällen wenigstens zum Theil aus wasserzersetzenden Metallen, welche unter Entwicklung von Wasserstoff oxydirt werden, bestehen. Ebenso lässt sich durch Analogie schliessen, dass zwar sowol Arsen und Antimon, als Blei und Wismuth sich aus dem Kupfer nicht direct durch Wasserdampf entfernen lassen, wohl aber in Folge der durch das Aufkochen vermehrten Einwirkung der atmosphärischen Luft leichter, als aus einem ruhenden Metallbade, abgeschieden werden können. Hinsichtlich des Schwefels konnte die gemeinschaftliche Einwirkung beider Einflüsse erwartet werden. Endlich lag die, wie sich später zeigte, allerdings irrige Hoffnung vor, dass die Bildung eines übergaren, d. h. oxydulhaltigen Kupfers vermieden oder vermindert, und dadurch die Nachtheile und Schwierigkeiten, welche das reducirende Behandeln dieses Kupfers (das Zähpolen) mit sich führt, beseitigt werden würden. Die Versuche ergaben, dass die meisten dieser Voraussetzungen gerechtfertigt waren, zeigten aber bereits, dass die Ausführung im Grossen auf mancherlei Schwierigkeiten stossen würde. Die Einwirkung des Wasserdampfes auf die Reinigung des flüssigen Kupfers war nicht zu verkennen; doch machte sich bemerkbar, dass die Oxydation der gleichfalls zu den wasserzersetzenden Metallen gehörigen Elemente Nickel und Kobalt nur äusserst unvollständig und langsam von Statten ging, wenigstens wenn dieselben im Kupfer nur in geringen Mengen enthalten waren. Der durch ein Porzellanrohr eingeführte überhitzte Wasserdampf veranlasste eine bedeutende Abkühlung, welcher nur durch starke Erhitzung des das Kupfer enthaltenden Tiegels entgegen gewirkt werden konnte. Am nachtheiligsten für eine zu-

1) H. Wedding, Zeitschrift für das Berg-, Hütten- und Salinenwesen im preuss. Staate 1870 XVIII p. 211, 261; Berggeist 1871 Nr. 49 p. 313; 51 p. 327; Berg- u. hüttenm. Zeit. 1871 p. 88; Polyt. Centr. 1871 p. 758.

2) Vgl. J. Percy, Metallurgy. Vol. I. London 1861 p. 256 (in der deutschen Uebersetzung von Fr. Knapp, Bd. I p. 259).

3) Jahresbericht 1867 p. 91; 1868 p. 93; 1869 p. 100; 1870 p. 82, 90.

verlässige Durchführung der Versuche war es, dass der durch das Einblasen des Dampfes entstehende Kupferregen ganz unverhältnissmässig viel Kupfer aus dem Gefässe schlenderte, so dass z. B. über das Verhältniss des Ausbringens kein auch nur annähernd sicheres Resultat zu erlangen war.

Die Verwaltung des fiscalischen Communion-Hüttenwerkes zu Oker am Harze hat nun im Grossen Versuche über die Anwendbarkeit des Wasserdampfes beim Raffiniren des Kupfers ausführen lassen. Zwei im Gegenwart des Verfassers im October 1870 ausgeführte Proben lieferten die im Folgenden geschilderten Resultate, die hinreichende Anhaltspunkte für solche Hüttenwerke geben werden, welche dieses Verfahren etwa einzuführen beabsichtigen. Für Oker erschien, wie schon hier bemerkt werden möge, eine weitere Verfolgung der erlangten Resultate nicht geboten, da erstens die gegenwärtigen Conjunctionen der Darstellung von Rosettenkupfer, für welche sich das Wasserdampfverfahren nicht wohl eignen würde, den Vorzug vor derjenigen von Raffinatkupfer geben, und da zweitens bereits aus den beiden Versuchen hinreichend festgestellt werden konnte, dass das Verfahren nur für solche Werke Aussicht auf ökonomische Vortheile versprechen könne, welche eine für einen ununterbrochenen Betrieb hinreichende Menge von Kupfer zu raffiniren haben, während der grösste Theil des zu Oker erzeugten Kupfers der Extraction vermittelt Schwefelsäure behufs der Gewinnung von Silber und Kupfervitriol unterworfen wird.

Die Versuche wurden in einem gewöhnlichen englischen Raffiniröfen mit Steinkohlen-Flammfeuerung vorgenommen. Die Einrichtungen zum Einblasen des Dampfes waren von dem Dirigenten der Okerhütte, Oberhütten-inspector Knocke, in einer dem Zwecke der Versuche vollständig entsprechenden Weise so getroffen, dass der Ofen selbst ungeändert bleiben konnte. Der Dampf, welcher aus einem kleinen, in einem Nebenraume der Hütte befindlichen Kessel entwickelt wurde, stieg in einem Rohre, nachdem er den Absperrhahn passirt hatte, senkrecht bis zur Höhe des Dachstuhles auf. Ein besonderer Stutzen gestattete einen beständigen Abzug des etwa mitgerissenen Wassers. Auf dem Gebälk stand ein Kasten, durch welchen das Dampfrohr horizontal hindurch ging, und in welchem mit Holzkohlen behufs Trocknung und Ueberhitzung des Dampfes gefeuert wurde. Nahe der Brust des Ofens führte ein zweites senkrecht Rohre den Dampf wieder abwärts bis auf etwa zwei Meter Höhe von der Hüttensohle. Hier wurde, sobald der Process beginnen sollte, ein mit Gummiring gedichtetes Kniestück angeschraubt. Es hatte seine Mündung nahe an der Ofenbrust, also an dem der Feuerung gegenüber gelegenen Arbeitsthore. Dieses Thor, welches gewöhnlich zum Schlackenziehen und zum Kupferaus schöpfen dient, war mit einer Oeffnung versehen, durch welche die schnabelförmig nach unten gekrümmte Dampf Düse genau schliessend passte <sup>1)</sup>. Der horizontale Theil der Dampf Düse liess sich über die Endigung des Kniestückes hinüber schieben.

---

1) Die Dampf Düse hatte 0,889 Meter Länge, und der Schnabel reichte 0,235 Meter unter die Mittellinie des horizontalen Theiles. Der innere Durchmesser des Rohres war 0,062 Meter und verengte sich bis zur Mündung auf 0,026 Meter.

Ehe die Dampfdüse eingesetzt werden konnte, musste das Thor in die Höhe gezogen werden. Nachdem dann die Verbindung hergestellt und ein Ausweichen des Kniestückes durch zwei dasselbe mit der Thür verbindende Haken unmöglich gemacht worden war, schwebte die Mündung der Dampfdüse dicht über dem Kupferbade.

Jedesmal vor dem Ansatz der Dampfdüse wurde vorsichtig geprüft, ob der Dampf auch hinreichend überhitzt sei, um vollständig trocken in das Kupferbad zu gelangen. Man wollte durch diese Vorsichtsmaassregel unter allen Umständen etwaige zu plötzliche Dampfentwickelungen und explosionsähnliche Erscheinungen vermeiden. Dies gelang auch vollständig, und anfänglich gehegte Besorgnisse wurden bald gänzlich zerstreut. Sollte die Operation beginnen, so wurde, nachdem voller Dampf gegeben war, das Thor hinabgelassen, und die Mündung der Dampfdüse tauchte in das Kupferbad bis auf etwa 0,03 Meter über dem Boden des Ofens ein. Es mag schon hier bemerkt werden, dass die Dampfspannung, welche anfangs stets circa 15500 Kilogr. pro Quadratmeter (21 bis 22 Pfd. pro Quadratzoll) Ueberdruck betrug, wegen der Kleinheit des Kessels sehr schnell nachliess.

Der erste Versuch wurde mit dem sehr unreinen sogenannten Krätzkupfer vorgenommen, dessen Zusammensetzung durchschnittlich folgende ist:

Kupfer . . . . .	72,52 Proc.
Blei . . . . .	22,43 „
Antimon und Arsen . . . .	4,01 „
Eisen, Nickel, Zink . . . .	1,00 „
Silber . . . . .	Spur

Dasselbe wurde gewählt, erstens weil es unter gleichen Umständen flüssiger einschmilzt, als ein reineres Schwarzkupfer, und zweitens, weil es voraussichtlich am besten gestattet, die Einwirkung des Wasserdampfes auf die Verunreinigungen entschieden zu erkennen und zu beurtheilen. Es wurde eine Partie von ca. 60 Ctrn. eingeschmolzen. Kurz vor Beginn des eigentlichen Versuches ging allerdings ein Theil durch den Herd<sup>1)</sup>; man behielt indessen noch immer das hinreichende Quantum von ca. 40 Ctrn. im Ofen. Mit dem ersten Dampfeinleiten wurde  $8\frac{1}{2}$  Stunden nach dem ersten Schlackenzuge, und zwar während der Bratperiode<sup>2)</sup> vorgegangen. Man begann mit

1) Der Bleigehalt greift die aus Quarzsand bestehende Sohle des Raffinirofens sehr an, und es ist deshalb vortheilhafter, für solche Kupfersorten einen Gestübbeherd zu wählen, wie dies auch im Spleissofen geschieht, wo das Krätzkupfer für gewöhnlich zu Gute gemacht wird.

2) Zur Erläuterung der technischen Ausdrücke für die mit dem Raffinirprocess weniger vertrauten Leser diene Folgendes: Auf das Einschmelzen im Raffinirofen, bei welchem die Luft gleichzeitig mehr oder minder oxydierend wirkt (Verblasen), folgt der Abzug der Schlacke (erstes Schlackenziehen), welcher im Verlauf des Processes öfter wiederholt wird. Es beginnt dann die Bratperiode, genannt nach dem Zischen und Sprühen des Kupfers in Folge des Entweichens schwefliger Säure. Die Periode ist vollendet, wenn das probeweise ausgeschöpfte Kupfer die Erscheinung des Steigens zeigt. Hierauf folgt das Sprudeln oder Dichtpolen durch eingeführte Birkenstangen bis zum Aufhören des Steigens (der Entfernung aller schwefligen Säure) und der Bildung übergaren Kupfers, welches endlich durch das Z

der Anwendung einer sehr starken Dampf Düse aus feuerfestem Thone. Der Dampf war indessen nach dem Herablassen derselben in das Kupferbad nur wenige Minuten ausgeströmt, als sie, jedenfalls in Folge der heftigen Erschütterungen, abbrach. Man ging nunmehr zur Benutzung einer gusseisernen Dampf Düse über. Der Dampf arbeitete gut, einen hohen Sprühregen von flüssigen Kupferkügelchen aufwerfend, die zum Theil stromweise aus den Oeffnungen an der nicht ganz schliessenden Arbeitsthür heraus drangen. Der Dampf kühlte das Rohr hinreichend, so dass es nicht schmolz; aber im Verlauf von nur 17 Minuten setzte sich eine dicke Kruste von Kupferstalaktiten an dasselbe an, und es entstand die Besorgniss, dass bei weiterem Anwachsen die Entfernung aus dem Ofen schwierig oder unmöglich werden würde. Man zog daher die Düse mit dem Thore in die Höhe und versuchte mit einer Brechatange das Kupfer abzustossen. Dabei brach aber das gusseiserne Rohr selbst sofort entzwei. Man nahm seine Zuflucht zu einer zweiten gusseisernen Dampf Düse. Beim Einsetzen liess man dieselbe einen Augenblick in das Kupferbad tauchen, während nur ganz schwach Dampf hindurch ging. Der Erfolg dieser Unvorsichtigkeit war, dass sich eine Versetzung bildete, und beim Niederlassen in das Kupferbad der Dampf überhaupt nicht mehr ausströmen konnte. Nach einigen Minuten schmolz allerdings das unterste Stück des Rohres ab, und nun ging der Dampf lebhaft durch das flüssige Metall, während freilich die Düse nur noch sehr wenig tief eintauchte. Als man behufs Probenahme den Dampf abstellte, brach bei dem Versuche der Reinigung das Rohr 12 Minuten nach dem Anlassen des Dampfes abermals ab. Sowol die bei dem jedesmaligen Auswechseln der Dampf Düse erforderlichen Manipulationen bei zum Theil geöffneter Arbeitsthür, welche bei der natürlichen Ungeübtheit der Arbeiter stets ziemlich lange Zeit in Anspruch nahmen, als auch der Einfluss des Dampfes selbst brachten stets starke Abkühlungen hervor, so dass zwischen je zwei Operationen ein kräftiges Heissefeuern des Kupferbades erforderlich war. Nach zwölf Stunden vom ersten Schlackenzuge an war das Kupfer bereits übergar, ohne dass übrigens die Ausscheidung des beim Garen dieses Kupfers stets auftretenden sogenannten Glimmers (bekanntlich einer Verbindung von Antimon, Nickel und Kupfer) verhindert worden wäre.

Die Erfahrungen, welche bei diesem Versuche gesammelt worden waren, lassen sich im Wesentlichen als folgende bezeichnen:

In Bezug auf die *technische* Ausführung hatte sich gezeigt, dass weder thönerne, noch gusseiserne Dampf Düsen brauchbar seien, und dass das Eintauchen der Düse in das Kupferbad sorgfältig vermieden werden müsse, bis voller Dampf gegeben sei, wenn man ein Versetzen der Mündung vermeiden wolle. Es war ferner festgestellt, dass die Abkühlung durch den Dampf zwar

---

polen (das reducirende Polen mit Birkenstangen unter einer Kohlendecke) in hammergares Kupfer übergeführt wird. Wird die Reduktion so weit fortgesetzt, so entsteht überpoltes Kupfer, welches von Neuem der Oxydation ausgesetzt werden muss. Das hammergare Kupfer wird ausgekellt und in gusseiserne Formen gegossen.

bedeutend sei, dass sich derselben aber durch hinreichende Feuerung ohne Schwierigkeit entgegen wirken lasse. Man war endlich sicher geworden, dass mit dem Einleiten des Dampfes, wenigstens wenn er trocken ist, keinerlei Explosionsgefahren verknüpft seien.

In *chemischer* Beziehung hatte eine unerwartet schnelle <sup>1)</sup> Ueberführung des Krätzkupfers in übergares Kupfer stattgefunden; indessen hatte man kein Urtheil darüber, ob nicht dasselbe Resultat auch ohne Einwirkung des Wasserdampfes erreicht worden wäre, da es an einem vergleichenden Anhalte fehlte. Das Kupfer wird nämlich, wie bereits erwähnt, für gewöhnlich nur im Spleiss-Ofen gar gemacht. Im Uebrigen stand fest, dass der Wasserdampf keinesfalls nachtheilig eingewirkt hatte, dass dagegen aber auch weder die Bildung des Kupferglimmers, noch die Bildung von übergarem Kupfer verhindert worden war. Ersteres wäre wohl durch länger andauernde Einwirkung des Dampfes zu vermeiden gewesen, wogegen nicht mehr daran zu zweifeln war, dass die Operation des Zählpolens in keinem Falle entbehrt werden könne.

Ein *zweiter Versuch* wurde nun in demselben Ofen mit gewöhnlichem Schwarzkupfer, welches im Durchschnitt die folgende Zusammensetzung hat, vorgenommen.

Kupfer . . .	96,12 Proc.
Blei . . .	1,54 "
Eisen etc. . .	2,18 "
Silber . . .	0,10 "

Es waren inzwischen schmiedeeiserne Dampföfen von derselben Form wie die früher benutzten gusseisernen angefertigt worden. Man hatte sie aus gezogenen Gasröhren von 0,052 Meter Durchmesser und einer Wandstärke von 0,0065 Meter hergestellt, welche in Stücke von passender Länge (0,889 Meter) geschnitten worden waren. Jedes dieser Stücke wurde vorn schnabelförmig umgeschmiedet und dabei an der Mündung auf 0,026 Meter verengt. Behufs eines hinreichenden Vergleiches wurden zuvörderst 50 Ctr. Kupfer eingeschmolzen und nach dem gewöhnlichen Raffinationsverfahren ohne Anwendung von Wasserdampf gar gemacht. Dann erst setzte man eine zweite, ebenso grosse Charge desselben Kupfers ein, die nach dem Einschmelzen mit Wasserdampf behandelt wurde. Bei dem gewöhnlichen Verfahren dauerte die Bratperiode, d. h. die Zeit zwischen dem ersten Schlackenzuge und dem Beginn des Dichtpolens, zwei Stunden. Mit dem Zählpolen konnte 3 Stunden 13 Minuten nach dem Schlackenzug begonnen werden, und bis zum Anfang des Ausschöpfens verfloss vom Schlackenzuge an eine Zeit von 3 Stunden 38 Minuten. Bei der zweiten Charge lag es in der Absicht, mit der Anwendung des Wasserdampfes gleich nach dem ersten Schlackenzuge zu beginnen; indessen verzögerten die Vorbereitungen zum Einsetzen der Dampföfen den Anfang, so dass erst 52 Minuten nach dem Schlackenzuge das Einleiten des Dampfes seinen Anfang nehmen konnte. Dieses selbst ging jetzt sehr gut von statten. Der Dampf strömte ungehindert aus und warf das flüssige Kupfer springbrunnenartig nach allen Seiten auf. Die fortge-

1) Vom ersten Schlackenzuge an in etwas mehr als 12 Stunden.



schleuderten Tropfen versetzten, nachdem sie anfangs in nicht unbedeutenden Mengen durch die Fugen an der Arbeitstür ausgeflossen waren, bald alle Oeffnungen ganz. Man konnte indessen den Vorgang im Innern des Ofens durch eine in der im Uebrigen ganz geschlossenen Seitenthür frei gelassene Oeffnung sehr gut beobachten und von hier aus auch Schöpfproben nehmen. Die Beschaffenheit des Kupfers durchlief nach diesen Proben während der Dampfeinströmung alle Stadien der Brat- und Dichtpolperiode, erreichte aber nicht die am Ende der letzteren Periode erforderliche Beschaffenheit; denn nachdem der Dampf bereits 41 Minuten mit allerdings allmählig abnehmender Spannung gearbeitet hatte, erschien plötzlich die Mündung der Dampfdüse über der Oberfläche des Kupferbades. Es hatte sich das allmählig sehr heiss gewordene Rohr nämlich wieder aus seiner gebogenen Lage in die ursprüngliche gerade Richtung gestreckt und war nun nicht mehr im Stande, einzutauchen.

Man musste also den Dampf abstellen und die Düse heraus nehmen. Dies machte viele Schwierigkeiten wegen der starken Kupferansätze an der Thür und am Rohre. Das schon durch den Dampf stark abgekühlte Kupfer war hierdurch nunmehr so kalt geworden, dass eine directe Fortsetzung des Wasserdampfens unmöglich erschien. Nachdem daher die Beschaffenheit des Kupfers durch nochmaliges Probenehmen möglichst genau festgestellt war, wurde der Ofen geschlossen und stark gefeuert. Erst nach  $2\frac{1}{3}$  Stunden war man wieder zur erforderlichen Temperatur gelangt und fand, dass das Kupfer, welches während dieser Zeit ruhig stehen gelassen war, genau dieselbe Beschaffenheit wie vorher hatte. Es stieg noch bedeutend, war brüchig und zeigte die bekannte poröse Beschaffenheit auf dem Bruche. Es wurde nun eine neue schmiedeeiserne Dampfdüse eingesetzt, und der Dampf 2 Stunden 42 Minuten nach dem Schluss des vorhergegangenen Dampfens wieder angelassen. Schon nach wenigen Minuten zeigten Proben eine entschiedene Veränderung des Kupfers: Das Steigen hörte selbst bei grösseren in Muldenform gegossenen Proben auf, der Bruch war dicht, und nach 11 Minuten war das Kupfer bereits so übergar, dass man schleunigst mit Dampfen aufhören musste und das Metall nicht mehr ohne Schwierigkeit durch Zähpolen auf den hammerbaren Zustand zurückführen konnte.

Die bei diesem vergleichenden Versuche gesammelten Erfahrungen lassen sich folgendermaassen zusammenfassen:

In Beziehung auf die technische Ausführung des Verfahrens war festgestellt worden, dass Dampfdüsen aus Schmiedeeisen vollkommen den Zweck erfüllen können. Indess wird es sich erstens empfehlen, eine grössere Wandstärke zu wählen, und zweitens muss jede an denselben erforderliche Biegung so hergestellt werden, dass keine Spannung eintritt, und daher auch nicht das Bestreben vorhanden ist, bei der Erhitzung und in Folge des durch den Dampf verursachten Druckes in die ursprüngliche gerade Richtung zurückzuweichen.

Ferner wird für einen regelrechten Betrieb bei Anwendung von Wasserdampf eine Aenderung der Ofenform nöthig sein. Die Einführung der Dampfdüse durch die Arbeitstür hat den Nachtheil, dass sowol die Arbeiten im

Ofen gehindert werden, als auch das Einleiten des Dampfes jedesmal umständliche und zeitraubende Vorkehrungen, wie das Anschrauben des Kniestücks etc., nöthig macht. Da nun eine Arbeitsthür unter keinen Umständen ganz zu entbehren ist, so muss man sie an einer anderen Stelle als die Dampf-düse, anbringen. Der Dampf ist, um hinreichend wirksam zu sein, an einem möglichst tiefen Punkte des Herdes einzuführen. Die für das Schöpfen angebrachte Vertiefung (der Schöpfherd oder Sumpf) ist die geeignetste Stelle. Dieselbe muss, um das Schöpfen nicht zu erschweren, dicht an einer Wandung des Ofens liegen. Gewöhnlich befindet sie sich ganz nahe an der Arbeitsthür. Von diesem Platze wird man sie aus den angeführten Gründen verlegen müssen. Es bietet auch keine Schwierigkeit, sie an einer der langen Wände des Ofens, ziemlich weit von der Arbeitsthür ab, anzubringen; denn während des Dampfprocesses braucht der Sumpf nicht zugänglich zu sein, und eine in dem Mauerwerk des Ofens ausgesparte Oeffnung kann bis zum Beginn des Schöpfens mit einem durch einen eisernen Rahmen eingefassten, aus feuerfesten Ziegeln oder aus Thon gebildeten Mauerklötz verchlossen sein. Dieser wird, wenn mit dem Anskellen des Kupfers angefangen werden soll, heraus gestossen werden können, ohne dass es darauf ankommt, ihn unversehrt zu erhalten.

Die Dampf-düse muss wo möglich vertical durch das Gewölbe des Ofens eingeführt werden und sich leicht heben und senken lassen. Es muss indess dafür gesorgt werden, dass beim schliesslichen Herausnehmen derselben nach Vollendung des Processes ein grösseres Stück (etwa ein von einem eisernen Ringe eingeschlossener kreisförmiger Theil) des Gewölbes mit herausgehoben werden kann, da es, obwol weniger leicht als bei einem horizontalen Rohre, doch auch vorkommen könnte, dass sich starke Kupferansätze bilden, welche das Herausziehen erschweren. Eine etwas geneigte Einführung der Dampf-düse wird erwünscht sein, um den Sprühregen des Kupfers mehr in die Mitte des Ofens zu leiten. Verluste erwachsen durch das Herumschleudern des Kupfers übrigens insofern nicht, als die im Ofen bleibenden Ansätze immer wieder dem folgenden Schmelzen zu Gute kommen.

Was ferner die bezüglich der chemischen Vorgänge gesammelten Erfahrungen anbetrifft, so hatte sich nunmehr als unzweifelhaft herausgestellt, dass das Wasserdampfen die Brat- und Dichtpolperiode ersetzen könne, wogegen das Zählpolen (die Reduktion) nicht zu umgehen sei. Die stetige Erneuerung der mit der Luft in Berührung kommenden Oberfläche des Kupfers und die Vergrösserung derselben durch Vertheilung des Metalles in Form kleiner Kügelchen muss allein schon im Gegensatz zu der Einwirkung bei ruhendem Metallbade die Oxydation im Verlauf der Bratperiode wesentlich beschleunigen, selbst wenn die Zersetzung des Wasserdampfes gar nicht in Betracht käme. Das auf das Braten folgende Dichtpolen mit Birkenstangen bewirkt allerdings eine ganz ähnliche Erscheinung, wie der reine Wasserdampf. Auch hierbei sprudelt das Kupfer auf und bietet stets neue Berührungspunkte. Aber man kann erfahrungsmässig das Dichtpolen nicht bereits in der Bratperiode beginnen, weil in dieser die gleichzeitig mit dem Wasserdampf aus dem frischen Holze entwickelten reducirenden Gasarten der Oxydation d

fremden Metalle entgegen wirken würden, ein Hinderniss, welches bei Anwendung reinen Wasserdampfes fortfällt.

Uebrigens aber — sagt der Verf. — wird Niemand leugnen können, dass es auch für die Dichtpolperiode rationeller und einem ordentlich geführten Hüttenprocesse entsprechender ist, einen Strom von Dampf anzuwenden, dessen Menge und Stärke man genau bestimmen kann, als sich von dem wechselnden, von Zufälligkeiten abhängenden Wassergehalt der Birkenstangen abhängig zu machen, um so mehr, als sich auch in dieser Periode durch richtige Regelung des Dampfstromes eine Zeitersparniss erreichen lassen wird. Ob bei reichlicher Bedeckung des Metallbades mit Holzkohlen nicht auch in der Zählpolperiode ein gelinder Dampfstrom die Birkenstangen vertreten könnte, muss vorläufig dahin gestellt bleiben. Es sei nach alledem anzunehmen, dass mit Wasserdampf eine sicherer zu leitende, gleichmässiger verlaufende Raffination des Kupfers als mit dem gewöhnlichen Verfahren in der Periode zu erreichen ist, in welche die chemischen Vorgänge des Bratens und Dichtpolens fallen; auch ist es nicht unwahrscheinlich, dass trotz der bedeutend abkühlenden Wirkung des Wasserdampfes durch Abkürzung der Zeit eine Ersparung an Brennmaterial zu erlangen sein werde. Die beiden vergleichenden Versuche zu Oker haben dies allerdings noch nicht entschieden. Die Zeit der Raffination des Kupfers ohne Wasserdampf vom ersten Schlackenzuge bis zur Vollendung des Schöpfens hatte 5, dagegen die Raffination mit Wasserdampf  $7\frac{1}{2}$  Stunden gedauert. Für erstere waren  $22\frac{1}{4}$  Karren (à 58 Kilogramm) Steinkohlen, für letztere am Raffinirofen 29 Karren, am Dampfkessel noch  $2\frac{1}{2}$  Karren erforderlich. Wäre es nun aber gelungen — was bei einer dem Processe angepassten Abänderung des Ofens und entsprechender Einrichtung der mechanischen Vorkehrungen keinem Bedenken unterlegen hätte —, sofort nach Vollendung des Schlackenzuges mit dem Wasserdampfen zu beginnen, und wäre es ferner gelungen, dasselbe ohne Unterbrechung zu vollenden, so wäre nur eine Zeit von 4 Stunden 18 Minuten erforderlich gewesen; oder, vergleicht man nur die entsprechenden Perioden, so brauchte unter derselben Voraussetzung das Braten und Dichtpolen ohne Wasserdampf 2 Stunden 35 Minuten, dasselbe mit Wasserdampf nur 1 Stunde 44 Minuten. Ob indessen die Vollendung des Dichtpolens durch Wasserdampf bei der nach längerer Zeit der Einwirkung erfolgten Abkühlung des Kupferbades auch in dem Falle, dass die Dampfdüse nicht ihren Dienst versagt hätte, ebenso schnell, wie später nach nochmaliger Erhitzung, voran geschritten wäre, muss dahin gestellt und jedenfalls fraglich bleiben. Es ist im Gegentheil sogar wahrscheinlicher, dass man auch bei fabrikmässiger Einführung des Wasserdampfverfahrens von vornherein auf zwei kürzere, durch ein Heissfeuern getrennte Dampfperioden von je 15 bis 20 Minuten wird rechnen müssen. Auf Werken, wo man nach Vollendung der Bratperiode das sogenannte Setzen (ein Erstarren des Kupfers vor nochmaligem Einschmelzen zum Dichtpolen) anzuwenden pflegt, hat man diese Operation ebenso zwischen die beiden Dampfperioden einzuschalten.

Das bei der Anwendung des Wasserdampfes erzielte Kupfer war, wie bereits erwähnt, zu übergar geworden. Dies hätte sich bei Wiederholung des

Processes natürlich ohne grosse Schwierigkeit vermeiden lassen. Ob und in wie weit sich im Uebrigen die beiden aus demselben Materiale erhaltenen Kupfersorten in ihrer chemischen Zusammensetzung unterscheiden, ergibt sich aus den nachstehend mitgetheilten Analysen. Dem Aussehen und den mechanischen Eigenschaften nach war ein wesentlicher Unterschied nicht zu bemerken.

Die Analysen der beiden Kupfersorten, welche aus demselben Materiale theils durch gewöhnliche Raffination, theils unter Anwendung von Wasserdampf erhalten worden waren, sind von Hampe (im Laboratorium zu Clausthal) ausgeführt und haben die folgenden Ergebnisse geliefert:

	$\alpha$ ) Proc.	$\beta$ ) Proc.	$\gamma$ ) Proc.
Kupfer . .	98,887090	98,936794	98,762117
Silber . .	0,072400	0,072400	0,072400
Gold . .	0,000166	0,000166	0,000166
Arsen . .	0,114125	0,086338	0,081162
Antimon . .	0,094402	0,066321	0,058884
Wismuth . .	0,010519	0,020154	0,016459
Blei . .	0,084614	0,092028	0,006619
Eisen . .	0,378866	0,433906	0,196382
Kobalt . .	0,004417	0,001241	Spur
Nickel . .	0,055283	0,035256	0,024295
Zink . .	—	—	—
Phosphor . .	0,004637	0,004090	0,004852
Schwefel . .	0,000772	0,001135	Spur
Sauerstoff . .	0,153100	0,212700	0,833000
	99,860391	99,962529	100,056336

Die Probe zu  $\alpha$ ) ist genommen worden, als die Hälfte des auf gewöhnliche Weise raffinierten, hammerbaren Kupfers aus dem Ofen geschöpft, die Probe zu  $\beta$ ), sobald mit dem Wasserdampf-Einblasen aufgehört worden war, also das Kupfer sich noch im übergaren Zustande befand. Diese Analysen ergeben das Zutreffen der Voraussetzung, dass die beiden auf verschiedenem Wege raffinierten Kupfersorten in ihrer Beschaffenheit ziemlich gleich ausgefallen sind. Uebrigens spricht die Analyse  $\beta$ ) nicht unwesentlich zu Gunsten des Wasserdampfverfahrens. Auffallend ist, dass dieselbe einen grösseren Gehalt an Eisen nachweist, als  $\alpha$ ). Es lässt dies vermuthen, dass die eisernen Dampfdrüsen nicht ganz ohne Einfluss geblieben sind. Der geringe Ueberschuss an Sauerstoff in  $\beta$ ) gegen  $\alpha$ ) beweist, dass die durch das äussere Ansehen (den Bruch) bedingte Annahme einer sehr weit überschrittenen Gare nicht gerechtfertigt war, und spricht deshalb zu Gunsten der Möglichkeit, bei schliesslicher Bedeckung des Kupferbades mit Holzkohlen auch allein durch das Wasserdampfverfahren ein hammerbares Kupfer zu erzielen.

Nachdem das durch Wasserdampf raffinierte übergare Kupfer durch Polen hammerbar gemacht worden war, wurde in der Mitte der Operation des Ausschöpfens noch eine Probe genommen, deren Zusammensetzung unter  $\gamma$ ) angegeben ist. Das Kupfer war — wie dies übrigens öfters beim Ausschöpfen vorzukommen pflegt — wieder zu übergar geworden, und zwar in einem weit höheren Maasse, als das Kupfer vor dem Zählpolen. Die Höhe des Sauer-

stoffgehaltes ist durch wiederholte Bestimmungen nach verschiedenen Methoden ausser Zweifel gesetzt. Die Verminderung des Eisengehaltes ist bedeutend. Die geringe Zunahme an Phosphor dürfte ganz innerhalb zulässiger analytischer Differenzen gesucht werden, könnte aber auch — nach der Meinung des Verf.'s — durch vermehrte Zuführung von Brennmaterial-Asche eine Erklärung finden.

A. von Jossa und N. Laletin<sup>1)</sup> erstatten einen ausführlichen Bericht über die in Russland angestellten Versuche, Kupferstein durch den Bessemerprocess zu verarbeiten. Es geht daraus mit Evidenz hervor, dass die Anwendung des Bessemerens zur Verarbeitung des Kupfersteins nicht nur möglich, sondern auch unter Umständen vortheilhaft ist, ob der Bessemerprocess indessen auch bei silberhaltigen Kupfersteinen anwendbar sei, muss fernerer Versuchen anheimgestellt bleiben.

P. Kagenbusch<sup>2)</sup> (in London) liess sich folgendes Verfahren der Abscheidung von Metallen (welchen?) aus ihren Silicaten (für England) patentiren. Das Erz wird mit Kalk, Soda, Salmiak (!), Borax und Holzkohle gemengt und geschmolzen und mit einem Messingstabe umgerührt. Dieser Stab erzeuge Elektrizität und reagire dadurch vortheilhaft etc. (Es ist kaum glaublich, welcher Unsinn in England Gegenstand von Patenten werden kann! D. Red.)

J. Baggs<sup>3)</sup> (in London) liess sich (für England) ein Patent auf ein Verfahren der Extraktion des Kupfers aus seinen Erzen ertheilen, welches darin besteht, dass man die gepulverten Erze mit Salpetersäure oder salpetriger Säure digerirt. Das sich hierbei entwickelnde Stickoxyd leitet man mit Luft gemengt, in Wasser oder Salpetersäure, in welchen sich weitere zu extrahirende Erze befinden.

J. Down<sup>4)</sup> liess sich ein Verfahren der Gewinnung des Kupfers aus kupferhaltigen Pyriten patentiren. Es besteht einfach darin, dass man zur Lösung Aetzkalk oder kohlen sauren Kalk setzt, ehe das Kupfer in gewöhnlicher Weise durch Eisen gefällt wird. So erhaltenes Kupfer sei besonders rein.

Guillemin<sup>5)</sup> giebt eine Notiz über ein modificirtes Verfahren des Garmachen des Kupfers. Während Leclerc<sup>6)</sup> beim Einsmelzen des Schwarzkupfers Wasser in feinem Regen aufspritzt und nach dem Einsmelzen Luft einwirken lässt, operirt Guillemin beim Einsmelzen mit Luft und nach dem Einsmelzen mit Wasserdampf. Es dürfte sich em-

1) A. v. Jossa und N. Laletin, Russ. Bergjournal 1870 Nr. 5; Berg- u. hüttenm. Zeit. 1871 p. 7, 17 u. 58; Chem. Centralbl. 1871 p. 248.

2) P. Kagenbusch, Berichte d. deutschen chem. Gesellschaft 1871 p. 685.

3) J. Baggs, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1871 p. 620.

4) J. Down, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1871 p. 536; Polyt. 1871 p. 858.

Guillemin, Zeitschr. d. Vereins deutscher Ingenieure 1870 XIV p. 463; Zeit. 1870 p. 378; Dingl. Journ. CXCVIII p. 92; Polyt. 1870 p. 112.

; 1869 p. 136.

pfehlen, beim Einschmelzen Wasser aufzuspritzen und nach dem Einschmelzen Wasserdampf anzuwenden.

v. Rittinger<sup>1)</sup> macht Mittheilungen über das Verhalten von Kupferrohlechen auf Schwarz- oder Garkupfer im Flammofen. Bei der Zugutebringung der Kupferrohleche sucht man zunächst einen grossen Theil des Schwefels und der Metallsulfide durch Umwandlung in schweflige Säure zu beseitigen und die entschwefelten Metalle zu oxydiren, hierauf das Eisenoxydul durch Verbindung mit Kieselsäure zu verschlacken, das Kupferoxyd dagegen durch Kohlenstoff zu reduciren. Den ersten Theil der Aufgabe vollbringt man durch Vermittelung des Sauerstoffes der atmosphärischen Luft und führt dieselbe zweckmässig in ähnlicher Weise ein, wie beim Bessemerprocess, nämlich durch eine Blasekrücke. Dieselbe hängt in einem Kugelgelenke an einem verticalen Stangenrohre, welches wieder mittelst eines zweiten Kugelgelenkes mit dem Windrohre verbunden ist. Das Ende der Krücke, welches zum Rühren der geschmolzenen Masse dient, besteht aus einem Querrohre von feuerfestem Thone, welches mehrfach mit engen Löchern durchbohrt ist. Der Wind muss eine Pressung von wenigstens 24—30 Linien besitzen. Sobald der Schwefel bereits so weit verbrannt ist, dass die Oxydation der Metalle und darunter zunächst des Eisens beginnt, so wird auf der Oberfläche der flüssigen Metallmasse in kleinen Partien feines, vorher erhitztes Quarzmehl aufgestreut, welches sich mit dem Eisenoxydul verbindet; die dadurch entstehende Schlacke lässt man durch eine Spur, ähnlich wie beim Treiben, aus dem Herde abfliessen. Ist auf diese Weise das Eisenoxydul grösstentheils verschlackt, so wird das sich gleichzeitig bildende Kupferoxyd durch den noch vorhandenen Schwefel beständig zerlegt und so durch Umwandlung in Sulfid vor dem Verschlacken geschützt. Sobald die Schwefelmenge bedeutend abgenommen hat, ist es nothwendig, auf Reduktion des Kupferoxydes hinzuwirken, und dies lässt sich am einfachsten durch Eintragen von Kohlenstaub bewerkstelligen. Das sich bildende Schwarzkupfer wird die tiefste Lage im Herde einnehmen und der darüber befindliche Dünnstein von der noch vorhandenen Schlacke bedeckt sein. Durch Fortsetzung dieser Manipulation ist die Möglichkeit vorhanden, als endliches Produkt Schwarzkupfer, ja selbst Garkupfer zu erlangen.

Nach einer in den *Annal. des mines*<sup>2)</sup> mitgetheilten Analyse bestand chilenisches raffinirtes Kupfer aus

Kupfer . . .	99,721	99,742
Blei . . .	0,204	0,132
Silber . . .	0,030	0,016
Eisen . . .	0,045	0,110

Leuschner<sup>3)</sup> (in Eisleben) bringt Notizen über das Kupfer-

1) v. Rittinger, Oesterreich. Zeitschrift f. Berg- u. Hüttenwesen 1871 XIX p. 273; Chem. Centralbl. 1871 p. 585.

2) *Annal. des mines* 1870 p. 115; Berg- u. hüttenm. Zeit. 1870 p. 291.

3) Leuschner, Zeitschr. für das Berg-, Hütten- und Salinenwesen in dem preuss. Staate 1870 XVIII p. 218; Berg- u. hüttenm. Zeit. 1871 p. 287; Polv. Centralbl. 1871 p. 1049; Deutsche Industrieseit. 1871 p. 298.

Hüttenwesen Englands, welchen wir Folgendes entnehmen: Das Sinken der Kupferpreise in den letzteren Jahren hat seinen Hauptgrund in der Zuführung grosser Mengen Kupfers und kupferhaltiger Leche aus Chile, während sonst die Erze von dort bei bedeutenden Transportkosten nach Swansea zum Verschmelzen kamen; sowie darin, dass in der zweiten Hälfte 1868 ungewöhnliche Mengen alten Kupfers, wie dies immer von Zeit zu Zeit geschieht, in den Handel kamen. Es ist zwar eine weitere Steigerung der chilenischen Erföderung vor der Hand nicht wahrscheinlich, sowie aber auch nicht, dass die Produktion ohne Weiteres auf die Dauer wieder zurückgehen wird. Da die Ueberschwemmung des Marktes mit altem Kupfer aufgehört hat und die englischen Hüttenbesitzer so gut wie keine Vorräthe führen, so hofft man auf das Steigen der Kupferpreise.

Für den englischen Kupferhüttenbetrieb, wie er hauptsächlich in der Umgegend von Swansea stattfindet, treffen noch immer bei den Schmelzarbeiten die Angaben von Le Play grösstentheils zu, während für die Raffinirarbeiten die neueren Angaben von Percy den Vorzug verdienen. Nachdem die Erze zerkleint, Proben davon genommen und dieselben probirt worden, werden sie geröstet, auf Rohstein verschmolzen und dieser geröstet. Vom Concentrationsstein ab trennt sich der Process, je nachdem man, was wieder von den Bestellungen oder dem zu erwartenden Absatze abhängt, best selected, tough cake oder best tough cake copper machen will. Im ersteren Falle wird der geröstete Rohstein auf Concentrationsstein, dieser auf blistered copper und best selected verarbeitet, im zweiten Falle der geröstete Rohstein auf white metall and bottoms, pimpled copper und tough cake. Die Sorte best tough cake copper liegt zwischen tough cake und best selected in der Mitte. Bei Antimon und Arsen enthaltenden Erzen können noch verschiedene Röstungen eingeschoben werden.

Die Modifikationen beim Raffiniren des Kupfers richten sich lediglich nach dem Zwecke der Verwendung desselben und unterscheidet man in dieser Beziehung:

*a) Kupfer zum Walzen und Hämmern.* Demselben wird stets Blei beim Raffiniren zugesetzt, über dessen Wirkungsweise man verschieden denkt. Wahrscheinlich giebt dasselbe dem Kupfer grössere Dichtigkeit und verhindert dessen Steigen oder Blasierwerden. Uebrigens mag ein solcher Bleizusatz, auf welchen man streng hält, nur bei unreineren Kupfern nöthig sein; die Mansfelder Kupfer lassen sich z. B. ohne Bleizusatz gut walzen. Der grösste Theil des Bleies verdampft wahrscheinlich wieder.

*β) Kupfer für die Drahtfabrikation,* zu Telegraphenleitungen, erhält weniger, am besten keinen Bleizusatz, wenn die Unreinheit des Kupfers, ohne zu viel Ausschuss zu geben, es nicht verlangt. Durch den Bleizusatz wird die galvanische Leitungsfähigkeit gestört.

*γ) Kupfer zur Messingfabrikation* erhält keinen, dafür gefährlichen Bleizusatz. Es ist bei der Verwendung zu Legirungen gleichgültig, ob das Kupfer Blasen hat oder nicht, wenn es nur rein ist.

Das Bruchansehen täuscht zuweilen, indem bei ein und derselben Beschaffenheit des Bruches total verschiedene Qualitäten vorhanden sein können.

Einen wesentlichen Einfluss auf das Kupfer übt die Gusstemperatur aus. Verhält sich dasselbe beim Giessen wie Quecksilber, so ist es zu heiss und wird auch bei sonstiger Reinheit leicht brüchig. Die Gussformen stehen über einem Kasten mit Wasser und lassen sich durch einfache Drehung um eine parallel der kurzen Seite angebrachte Axe ungefähr in der Mitte der Länge entleeren, um die Ingots sofort abplätzen zu können. Das Giessen geschieht mit 30—35 Pfd. haltenden Kellen ohne jede mechanische Hülfsleistung.

### Kupferlegirungen.

Cl. Winkler<sup>1)</sup> veröffentlichte eine sehr beachtenswerthe Abhandlung über Talmigold. Die früher beliebten galvanisch vergoldeten Schmuckgegenstände haben, ob der geringen Beständigkeit ihrer Vergoldung, die Gunst des Publikums verscherzt, und doch ist die kurze Dauer der Vergoldung keineswegs allein die Folge von Unsolidität Seitens des Fabrikanten. Eine Hauptursache des Uebels muss in dem Vergoldungsverfahren gesucht werden. Denn wenn man auch mit Hülfe des galvanischen Stromes das Gold sehr schön und gleichmässig auf andere Metalle aufzutragen vermag, so sitzt dieser Beleg doch nicht so fest auf seiner Unterlage, dass er äusseren Eindrücken chemischer oder mechanischer Natur dauernden Widerstand leisten könnte. So ausserordentlich auch die Fortschritte genannt werden müssen, welche die Galvanoplastik gemacht hat, so sind doch die mit ihrer Hülfe erzeugten Metallniederschläge, selbst bei verhältnissmässiger Stärke, stets porös und deshalb durchlässig für Agentien, welche auf die unedle Unterlage angreifend wirken, und dieser Angriff sowol wie der Umstand, dass zwischen Grund und Beleg kein inniges, chemisches Aneinanderhaften stattfindet, führen die allmälige mechanische Ablösung des Goldes theils direct, theils in Folge einer Art Durchrostens des Untergrundes herbei. Dieser Uebelstand hat die galvanisch vergoldeten Bijouterien in Misscredit gebracht, was die Fabrikanten veranlassen musste, nach einem vollkommeneren Vergoldungsverfahren zu suchen. Den Beweis dafür, dass ein solches gefunden sei, gab das Auftreten des Talmischmuckes, welcher seit einer Reihe von Jahren eine hervorragende Rolle auf dem Bijouteriemarkte spielt. Das Talmigold wurde zuerst von Paris aus in den Handel gebracht und die daraus gefertigten Objecte besitzen in der That eine Schönheit und Dauerhaftigkeit, die gerechtes Aufsehen erregen muss. Der Verkauf derselben erfolgt zumeist unter Garantie und gut gearbeiteter Talmischmuck kann wirklich viele Jahre lang getragen werden, ohne dass er Glanz und Ansehen mehr einbüsst als die echte Goldwaare. Es wird meist angenommen, dass das Talmigold aus einer besonders glücklich gewählten Composition von unedlen Metallen bestehe, und Sauerwein<sup>2)</sup> giebt an, dass er es aus

1) Cl. Winkler, Deutsche Industriezeit. 1871 p. 382 u. 395.

2) Jahresbericht 1863 p. 170.



Kupfer . . .	86,4 Proc.
Zink . . .	12,2 "
Zinn . . .	1,1 "
Eisen . . .	0,3 "

zusammengesetzt und schwach vergoldet befunden habe. Aber eine derartige Legirung wird weder für sich, noch bei der stärksten galvanischen Vergoldung solche Dauerhaftigkeit zeigen, wie das Talmigold sie besitzt. Die Composition, welche den Kern, die Hauptmasse des Talmigoldschmuckes bildet, kann im Gegentheil sehr verschiedenartig zusammengesetzt sein und der Fabrikant braucht sich keineswegs an ein bestimmtes Recept zu binden; die Hauptsache ist die Art der Vergoldung und zwar darf diese nicht auf galvanischem Wege, sondern sie muss durch Plattirung hergestellt sein. Das Material für die Anfertigung der Talmigoldwaaren wird erhalten durch Auswalzen von mit Goldblech belegten Kupfer-, Tomback- oder Messingplatten zu Blech oder durch Ausziehen derselben zu Draht, wodurch die unechte Unterlage einen Goldüberzug erhält, der nicht allein beträchtliche Stärke besitzt, sondern auch innig mit derselben verschmolzen ist, somit äusserst stark haftet und die Porosität der galvanischen Vergoldung nicht zeigt. Während man früher die unedle Metallcomposition zunächst formte und sie danach in's Goldbad brachte, stellt man jetzt Blech und Draht daraus dar, die auf dem Wege der Plattirung eine dauerhafte, verhältnissmässig starke Goldbekleidung erhalten, und formt dann diese zu Schmuckgegenständen, indem man z. B. den vergoldeten Draht zu Kettengliedern biegt oder in das Blech Arabesken und andere Verzierungen drückt, wie wir sie an Brochen, Ohrgehängen u. dergl. finden. Hierin liegt das ganze Geheimniss der Talmigolderzeugung und die Erklärung für die auffallende Unveränderlichkeit der unter gedachtem Namen in den Handel gebrachten Goldschmuckimitationen. Lässt sich auch auf dem Wege der Plattirung ein verhältnissmässig kleines Goldquantum über eine sehr grosse Fläche unedlen Metalles ausbreiten, so sind doch hier die Grenzen weit enger gezogen als bei der galvanischen Vergoldung. Auf dem Quadratmeter galvanisch vergoldetem Tombackblech liegen nicht mehr als 0,3 — 0,5 Grm. Gold, während die durch Plattiren erzeugte Goldbekleidung auf demselben Flächenraume 6—10 Grm. beträgt, somit zwanzigmal stärker ist. Die Vertheilung des Goldes durch fortgesetztes Auswalzen oder durch ursprünglich schwächeren Beleg weiter zu treiben, ist zwar möglich, aber nicht empfehlenswerth, weil dann die Schönheit und Gleichmässigkeit der Farbe leidet und leicht unechte Flecken oder Streifen zum Vorschein kommen, die zum Theil von einer zu innigen Verschmelzung des Goldblattes mit der Unterlage herrühren. Hieraus ist ersichtlich, dass in der Verdünnung des Goldbeleges ein bestimmtes Maass nicht überschritten werden kann, während bei Anwendung des galvanischen Stromes schon der leiseste Goldhauch sichtbar und glänzend hervortritt. Erwägt man ausserdem, dass die galvanische Vergoldung einen nur lose aufsitzenden, porösen Ueberzug bildet, die Plattirung dagegen eine dichte, compacte, mit der unedlen Unterlage innig verbundene Golddecke liefert, so muss man dem Plattirungsverfahren den Vorzug ungleich grösserer Solidität zugestehen.

Der Goldgehalt des sogen. „echten“ Talmigoldes, also einer auf dem Wege der Plattirung vergoldeten unedlen Metallcomposition, ist, trotz dessen Widerstandsfähigkeit gegen atmosphärische Einflüsse, schwefelhaltige Ausdünstungen u. dergl., kein hoher und überschreitet selten 1 Proc. Aber dieses eine Procent Gold bildet eine in günstigster Weise zur Schau gestellte Umhüllung des unedlen Kernes, aus welchem der Gegenstand geformt ist, und genügt vollständig, um diesen vor Oxydation oder Schwärzung zu bewahren. So wurden z. B. einige Glieder einer Talmigoldkette, welche vier Jahre lang unausgesetzt getragen worden war, ohne dass sie das Mindeste an Glanz eingebüßt hatte, von dem Verf. der Untersuchung unterworfen. Die Kette rührte angeblich aus der Fabrik von Tallois in Paris her, doch war ein Stempel nicht an derselben zu entdecken. Beim Auflösen in Salpetersäure blieb die den Draht umhüllende Goldbekleidung in Form dünnwandiger Röhrchen theilweise unversehrt zurück, während die den Kern bildende Legirung sich oxydirte. Das Ergebnis der Analyse war:

Kupfer . . .	89,88	{ Kern
Zink . . .	9,32	
Gold . . .	1,03	
	<hr/>	
	100,23	

Ein hohler Talmigold - Ohrring, ebenfalls aus Paris, jedoch von unbekannter Firma herrührend, wurde in seine beiden Hälften, den in Arabeskenform gedruckten vorderen Theil und die platte Rückhälfte mit dem Schliesshaken, zerlegt und beide in Salpetersäure gelöst. Auch hier konnte man beobachten, wie die Vergoldung sich als zusammenhängende Schicht ablöste, welche theilweise die ursprüngliche Form beibehalten hatte. Die Zusammensetzung beider Theile war nahezu gleich und enthielt die

	Vordere Hälfte:	Rückhälfte:
Kupfer . . .	90,74	90,00
Zink . . .	8,33	8,98
Gold . . .	0,97	0,91
	<hr/>	<hr/>
	100,04	99,89

In diesem Falle erwies sich die Golddecke etwas silber- und kupferhaltig; wahrscheinlich war legirtes Gold aufgewalzt worden. Bei vielen anderen Schmuckgegenständen aus Talmigold findet man die Ersparniss beobachtet, dass nur der dem Auge zur Schau gestellte Theil vergoldet, der andere dagegen unbelegt geblieben ist. Dies war z. B. der Fall bei Manchettknöpfen aus der Fabrik von Savoir in Paris, deren Produkte sich übrigens vortheilhaft auszuzeichnen scheinen. Diese Knöpfe waren äusserst sauber in der Ausführung, elegant in der Form und mit geschmackvoller Verzierung versehen. Die obere Platte bestand aus dünnem, plattirtem Tombakblech, welches sich über einen den Rückentheil bildenden Doppelknopf falzte; der Zwischenraum war durch eine kleine Pappscheibe ausgefüllt. Beim Auflösen des oberen, vergoldeten Theiles in Salpetersäure blieb der Goldüberzug in der Form der Platte bis auf die feinsten Zeichnungen und Riffelungen unversehrt zurück, ein Beweis, dass die Plattirung sehr gut ausgeführt war. Die Zusammensetzung beider Theile war folgende:

	Deckplatte	Knopf
Kupfer . .	89,57	82,37
Zink . .	7,55	17,06
Zinn . .	1,12	1,08
Gold . .	0,97	—
	99,23	100,46

Man sieht, dass in diesem Falle eine doppelte Ersparniss beobachtet worden ist. Einestheils ist nur die dünne, beim Gebrauch zur Schau gestellte Deckplatte mit solider Vergoldung versehen, während der dem Gewichte nach die Hauptmasse betragende eigentliche Knopf gar keinen Goldgehalt aufweist, und andernteils hat man sich zur Anfertigung des letzteren einer sinkreicheren, somit billigeren Legirung bedient, wozu man übrigens, der Erreichung des richtigen Farbtons halber, genöthigt gewesen sein dürfte. Ein derartiger Knopf lässt betreffs der Unveränderlichkeit kaum etwas zu wünschen übrig und doch hat das geschickte Anbringen des Goldes nur einen geringen Aufwand an Edelmetall nöthig gemacht. Die als Decke dienende vergoldete Platte wog ca. 0,2 Grm. und enthielt nicht ganz 0,002 Grm. Gold, deren Werth sich auf nur ungefähr 0,6 Pfennig beläuft! Diese That- sache spricht unbedingt zu Gunsten der Pariser Bijouteriewaaren-Industrie und beweist, dass diese es sich angelegen sein lässt, mit geringen Mitteln und zu niedrigem Preise Waaren von grosser Vollkommenheit herzustellen, dass sie bemüht ist, durch Verbesserung der Fabrikationsmethoden und weise Eintheilung des Materials den unausbleiblichen Preisdrückungen Rechnung zu tragen, anstatt den bequemeren Weg der Unsolidität zu betreten. Dies ist auch zum Theil die natürliche Ursache, warum gerade die Pariser Bijouterien allenthalben geschätzt und denen anderen Ursprungs vorgezogen werden.

Der Verf. geiselt hierauf mit völligem Rechte die unter dem Namen Talmi von einigen österreichischen Industriellen in den Handel gebrachten Schmuckwaaren; so zeigten Manchettenknöpfe von N. Glattan in Wien ( $\alpha$ ), von A. Rix in Wien ( $\beta$ ) und von Tr. Feitel in Wien ( $\gamma$ ) folgende Zusammensetzung:

	Deckplatte			Knopf		
	( $\alpha$ )	( $\beta$ )	( $\gamma$ )	( $\alpha$ )	( $\beta$ )	( $\gamma$ )
Kupfer	90,69	87,48	93,46	88,16	83,13	84,55
Zink	8,97	12,44	6,60	11,42	16,97	15,79
Gold	0,05	0,03	0,05	—	—	—
	99,71	99,95	100,11	99,58	100,10	100,34

Angesichts „solchen Schwindels“ — meint der Verf. — müsse man zunächst den Wunsch hegen, dass er vom deutschen Boden verbannt bleiben möge, sowie ferner, dass die deutsche Bijouteriewaarenfabrikation sich recht bald mindestens dieselbe Achtung erringen möge, deren die Pariser sich zeit- her erfreute, damit sie nicht nöthig hat, sich unter fremder Firma hinter Lug und Trug zu verkriechen, sondern mit offenem Visir in die Welt hinaus- treten kann. Wie solle das Publikum Vertrauen zu einer Waare fassen, die ihm unter der heiligsten Versicherung ihrer Solidität, unter Garantieleistung, entgegengebracht wird, wenn es hinterher erfährt, dass es schändlich be-

logen wurde? Müsse ein solches Gebahren nicht den ganzen Industriezweig schädigen und der Fabrikant, welcher wirklich den redlichen Willen hat, Besseres zu liefern, in seinen Bestrebungen und seinen Erfolgen nicht gehemmt werden? Die allgemeine Einführung der Goldplattirung an Stelle der leichten galvanischen Vergoldung wäre unbedingt ein Schritt vorwärts. Durch sie würde dem Publikum ein eben so schöner wie dauerhafter Schmuck zugänglich werden, ja sie könnte berufen sein, den jetzt bestehenden grellen Unterschied zwischen echter und unschter Waare abzuschwächen, sobald durch gesetzliche Bestimmung der Goldgehalt der Plattirung in gewissen Abstufungen normirt würde, ganz so, wie die Löthigkeit des Silbers und die Karätigkeit des Goldes den Gehalt an Edelmetall bezeichnen, für den der Goldarbeiter einstehen muss. Wir wissen, dass die einprocentige Plattirung eine auf viele Jahre hinaus schützende Golddecke bildet; es hindert uns jedoch Nichts diese Plattirung fünf-, zehn-, fünfzig- und mehrprocentig herzustellen, sobald von Seiten der Käufer Nachfrage danach erfolgt. In der Kraft des Gesetzes liegt das einzige Mittel, dem auf Kosten des Publikum betriebenen unsinnigen Wettjagen der Concurrenz zu steuern und, an Stelle des jetzigen Legirungsverfahrens, das viel rationellere Plattirungsverfahren zu setzen, welches, unbeschadet der Schönheit, die Anbringung einer stabilen unedlen Unterlage und Bekleidung derselben mit einer Goldschicht von beliebiger Dicke und beliebigem, aber genau bestimmbarem Werthe zulässt.

J. F. Allen<sup>1)</sup> hat — wol unbekannt mit den im Jahre 1865 in gleicher Richtung angestellten Versuchen Prieger's<sup>2)</sup> — Kupfermangan dargestellt und zwar durch Zusammenschmelzen eines innigen Gemenges von Manganoxyd, das aus Manganchlorür der Chlorfabrikation bereitet war, mit gepulvertem Kupferoxyd und feinem Holzkohlenpulver in Tiegeln, sowie durch Schmelzen eines Gemenges von kohlensaurem Manganoxydul mit Kupferoxyd und Holzkohle im Flammofen mit Siemens Regeneratortfeuerung. Mit Hülfe dieses Kupfermangans hat er wieder mehrere dreifache Legirungen erhalten, welche nach seiner Ansicht Verwendung in der Technik finden können. Die 5 — 30 Proc. Mangan enthaltende Legirung von Kupfer und Mangan ist hämmerbar, geschmeidig und besitzt eine bedeutend grössere Zähigkeit als Kupfer. Durch Zusammenschmelzen derselben mit Zink erhält man eine dreifache Legirung, welche in manchen ihrer Eigenschaften dem Neusilber sehr nahe steht. Die Kupfer-Manganlegirung verbindet sich auch mit Blei, Zinn und anderen Metallen; aus diesen Legirungen liess Allen Güsse herstellen, welche zu Zapfenlagern für Maschinen verwendet wurden. Bisher standen der technischen Verwendbarkeit des Mangan vorzugsweise die Kosten seiner Darstellung entgegen. Der Abgang an Mangan bei der Herstellung von Manganlegirungen ist sehr bedeutend, da über 10 Proc. desselben nicht reducirt werden und eine Schlacke bilden; die Abnutzung der

1) J. F. Allen, *Chemic. News* 1870 Oct. Nr. 569 p. 194; *Dingl. Journ.* CXCVIII p. 517; *Deutsche Industriezeit.* 1871 p. 27; *Polyt. Centralbl.* 1871 p. 139; *Berggeist* 1871 Nr. 13 p. 73; *Berg- u. hüttenm. Zeit.* 1871 p. 55.

2) Jahresbericht 1865 p. 164.

Wagner, Jahresber. XVII.

Graphittiegel und des Ofens selbst verursachten bei den bisherigen Methoden grosse Ausgaben und im Verhältniss zu der producirten Metallmenge war der Aufwand an Brennmaterial und an Handarbeit beträchtlich. Der Abgang an Mangan dürfte bei der Darstellung der an diesem Metall reichen Legirungen ein bedeutender bleiben; allein der Handelswerth des Rohmaterials gestattet einen solchen Verlust, wenn die übrigen Schwierigkeiten überwunden werden können. Dieses Ziel glaubt Allen erreicht zu haben. Er legte in der *British Association* vor: Proben von Kupfermangan-Legirungen mit zwischen 5 und 35 Proc. wechselndem Mangangehalt in Form von Zainen, Blech und Draht; Proben von Kupfer-Zink-Manganlegirungen, gleichfalls aus wechselnden Mengen der einzelnen Bestandtheile zusammengesetzt und in verschiedenen Formen; Legirungen von Kupfer, Zink, Mangan und Zinn, in Form von Zainen und Zapfenlagern; Legirungen aus verschiedenen Mengen von Kupfer, Mangan und Zinn in Barrenform und endlich Proben von Kupfer-Mangan-Bleilegirungen.

A. v. Schrötter<sup>1)</sup> erinnert daran, dass Kupfermangan schon 1849 von v. Gersdorff, sowie von ihm selbst durch Reduktion eines Gemenges von Kupferhammerschlag und Braunstein mit Kohle dargestellt worden sei. Eine Legirung von 80 Proc. Kupfer und 18 Proc. Mangan und eine solche von 64 Proc. Kupfer, 16 Proc. Mangan und 20 Proc. Zink werde durch Schwefelsäure, welche mit 2 Vol. Wasser verdünnt ist, wenig angegriffen, auch nur wenig von Salzsäure gelöst.

G. Montefiori-Levy<sup>2)</sup> (in Brüssel) und O. Künzel (aus Dresden, Director der Nickelhütte zu Val-bénoit bei Lüttich) liessen sich die Herstellung von Phosphorbronze [für England etc.<sup>3)</sup>] patentiren. Ueber diese Legirung (die in industriellen und artilleristischen Kreisen mit völligem Rechte ungemeines Aufsehen erregt) ist mitzutheilen, dass der Phosphor<sup>4)</sup> ursprünglich in der Absicht zugesetzt wurde, die Oxydation beim Schmelzen zu verhüten und dabei die unerwarteten Eigenschaften erkannt wurden, welche die Bronze durch den Zusatz von Phosphor erhält. Die Farbe der Legirung wird viel wärmer und dem roth karatirten Golde ähnlich, das Korn des Bruches wird dem des Stahles ähnlich, die Elasticität soll um

1) A. v. Schrötter, Wien. Sitz.-Berichte LXIII p. 453; Chem. Centralbl. 1871 p. 594.

2) G. Montefiori-Levy u. O. Künzel, Wochenschrift d. niederösterreich. Gewerbevereins 1871 p. 258; Dingl. Journ. CC p. 379 u. 381; Württemberg. Gewerbebl. 1871 p. 193; Hess. Gewerbebl. 1871 p. 178; Fürther Gewerbezeit. 1871 p. 42; Polyt. Notizbl. 1871 p. 167; Chem. Centralbl. 1871 p. 526; Polyt. Centralbl. 1871 p. 785; Deutsche Industriezeit. 1871 p. 8 u. 218; Chemic. News 1871 Nr. 609 p. 46.

3) Ueber die Phosphorbronze siehe ferner Dumas, Compt. rend. LXXIII p. 530.

4) Vor längerer Zeit schon wurde ein geringer Phosphorzusatz zu Kupfer und Kupferlegirungen empfohlen von J. B. Marrian in Birmingham, von F. A. Abel (Jahresbericht 1865 p. 156) und von A. W. Wills (Dingl. Journ. 1866 CLXXIX p. 375). Vergl. J. Percy, Metallurgy, London 1861 Vol. I p. 515—517 (in der von Fr. Knapp besorgten deutschen Ausgabe: Bd. I p. 472 u. 473).

80 Proc., die absolute Festigkeit um 170 Proc. steigen. Die Härte der Phosphorbronze ist so bedeutend, dass dieselbe nur mit Instrumenten aus besonders hartem Stahl bearbeitet werden kann. Beim Schmelzen wird die Legirung sehr dünnflüssig und füllt die Formen sehr scharf aus. Dieselbe ist bereits in belgischen Gewehrfabriken mit sehr gutem Erfolg eingeführt worden, über ihre Verwendbarkeit zu Cavallerie- Carabinern werden Versuche angestellt und ist auch ihre Verwendung zu Geschützen in Aussicht genommen. Ein grosser Vortheil dabei ist die Homogenität der neuen Legirung und der Umstand, dass es überflüssig ist, mit einem verlorenen Kopfe zu giessen. Für Zapfenlager scheint sich die Legirung sehr gut zu eignen, ebenso für Maschinentheile, die dem Roste ausgesetzt sind etc., endlich wird sie wegen ihres warmen Farbtons und ihrer Härte besonders zur Herstellung von Statuen, Schmuck- und Decorationsgegenständen empfohlen <sup>1)</sup>.

Nach einer von Dr. C. Bender <sup>2)</sup> (früher in Würzburg, gegenwärtig in Kissingen) ausgeführten Analyse einer Probe von Phosphorbronze (von O. Künzel in Val-bénoit) besteht dieselbe in 100 Theilen aus

Kupfer . . .	90,34
Zinn . . .	8,90
Phosphor . .	0,76
	<hr/> 100,00

Ein Zapfenlagermetall <sup>3)</sup>, das von E. Nivoit und Létrange <sup>4)</sup> im chemischen Laboratorium zu Mézières untersucht wurde, bestand aus

21,770 Proc.	Zinn
2,535 "	Blei
0,262 "	Eisen
5,879 "	Zink
69,554 "	Kupfer (als Differenz)
	Spuren Arsen
<hr/> 100,000 Proc.	

Das Metall eignet sich sehr gut da, wo eine mittlere Härte verlangt wird. Es wird für Zwischenlager sehr rasch rotirender Wellen verwendet, die nur die Einbiegung dieser Wellen verhindern sollen.

Als goldähnliche Legirung <sup>5)</sup> zu Uherschüsseln, Uhrketten etc. wird jetzt unter anderen ein bleihaltiges Messing angewendet, dessen Zusammensetzung nach einer in der Dresdner Gewerbe-Zeitung mitgetheilten Analyse folgende ist:

1) Im nächsten Jahresberichte werden wir ausführlich auf die Phosphorbronze zurückkommen. Eine ausführliche Abhandlung über dieselbe brachte noch Berggeist 1871 Nr. 74 p. 461, ferner ist von Montefiori-Levy und Künzel eine Brochüre veröffentlicht worden unter dem Titel: *Essais sur l'emploi de divers alliages et spécialement du bronze phosphoreux pour la coulée des bouches à feu.*

2) Originalmittheilung vom 21. Januar 1871.

3) Jahresbericht 1859 p. 91, 92; 1861 p. 120; 1862 p. 139; 1863 p. 172; 1865 p. 160, 161.

4) E. Nivoit u. Létrange, Annal. des mines XVIII p. 115; Deutsche Industriezeit. 1871 p. 348, 358.

5) Nach der Dresdner Gewerbezeit. durch Illustr. Gewerbezeit. 1871 Nr. 9; Polyt. Centralbl. 1871 p. 465; Deutsche Industriezeit. 1871 p. 98.

58,86	Proc.	Kupfer
40,22	„	Zink
1,90	„	Blei
<hr/>		
100,98	Proc.	1)

J. Hoyle<sup>2)</sup> liess sich eine Legirung zu Zapfenlagermetall (für England) patentiren, die aus 24 Th. Zinn, 32 Th. Blei und 6 Th. Antimon besteht.

Al. Bauer<sup>3)</sup> (in Wien) theilt mit, dass ein schön krystallisiertes Messing (das sich in einer Fabrik zufällig gebildet hatte) nach einer älteren Analyse von Fr. Hoffmann in 100 Th. in folgender Weise zusammengesetzt war:

	<i>Gefunden</i>		<i>Berechnet</i>
Kupfer	74,31	Cu <sub>2</sub>	74,513
Zink	25,34	Zn	25,487

Jenes Messing war mithin eine bestimmte, nach der Formel Cu<sub>2</sub>Zn zusammengesetzte chemische Verbindung. Crookewitt<sup>4)</sup> hatte 1848 eine derartige Verbindung nicht dargestellt.

S. Elster<sup>5)</sup> machte Mittheilungen über Erzeugung einer Patina auf Bronze und Eisen<sup>6)</sup>, an welche sich Bemerkungen von Reuleaux und H. Wedding knüpften. Wir verweisen auf die Abhandlung.

Zur dauerhaften Verkupferung von Messing empfiehlt C. Puscher<sup>7)</sup> (in Nürnberg), die Messinggegenstände in eine heisse Auflösung von 10 Loth Kupfervitriol, in 5 Loth Salmiak und 5 Pfd. Wasser zu legen. Nach einer Minute nimmt man sie heraus und erhitzt sie nach dem Abtropfen über Kohlenfeuer, bis die dabei sich entwickelnden Ammoniaksalzdämpfe aufhören und die graue Farbe des Ueberzugs in eine schöne kupferrothe übergegangen ist. Man spült die Gegenstände nun mit Wasser ab und trocknet sie. Gewöhnlich ist eine Operation zur vollkommenen Verkupferung hinreichend und eine Wiederholung derselben nur bei starker Verkupferung nothwendig. Die Verkupferung haftet fest auf dem Messing, besitzt eine schöne Farbe und erhält auch an nicht polirten Stellen durch Reiben Glanz.

1) Vergl. Jahresbericht 1868 p. 124 u. 125.

2) J. Hoyle, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1871 p. 535; Polyt. Centralbl. 1871 p. 858; Deutsche Industriezeit. 1871 p. 238.

3) Al. Bauer, Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 1871 p. 453; Dingl. Journ. CC p. 287; Chem. Centralbl. 1871 p. 419; Chemic. News 1871 Nr. 602 p. 275.

4) Vergl. Ann. der Chemie u. Pharm. LXVIII p. 292.

5) S. Elster, Verhandl. des Vereins zur Beförderung des Gewerbeleisses in Preussen 1869 p. 182; Dingl. Journ. CXCIX p. 427; Polyt. Centralbl. 1871 p. 73; Chem. Centralbl. 1871 p. 205.

6) Vergl. die ausgezeichneten Arbeiten von G. Magnus u. R. Weber über den nämlichen Gegenstand, Jahresbericht 1864 p. 118; 1869 p. 139.

7) C. Puscher, Bayer. Industrie- u. Gewerbebl. 1871 p. 60; Dingl. Journ. CC p. 47; Deutsche Industriezeit. 1871 p. 148; Fürther Gewerbezeit. 1871 p. 43; Polyt. Centralbl. 1871 p. 715; Polyt. Notizbl. 1871 p. 158; Berg- u. hüttenm. Zeit. 1871 p. 176; Chemic. News 1871 Nr. 597 p. 214.

Das bisher in der Bronzefarben-Fabrikation übliche Verfahren, auch schöne blaue Nuancen<sup>1)</sup> durch Erhitzen mittelst Anlauffarben zu erzielen, hat bis jetzt nicht zu befriedigenden Resultaten geführt, indem man nur wenig lebhaftere oder bei der weiteren Verwendung des Fabrikates wenig haltbare Farbentöne erhielt. Nach C. Conradty<sup>2)</sup> lässt sich dagegen eine schöne blaue Bronzefarbe auf nassem Wege durch Färben von weisser Bronze mittelst Anilinblau herstellen. Auf die gewöhnliche Art und Weise aus reinem englischen Zinn erzeugte weisse Bronzefarbe wird in einer Alaunlösung (1 Loth Alaun auf 3 Maass Wasser) fünf Stunden lang gekocht, dann rein ausgewaschen und getrocknet. Hierauf folgt die eigentliche Färbung, indem man die weisse Bronze in einer Porcellanschüssel mit einer Lösung von Anilinblau (1 Loth Anilinblau in  $1\frac{1}{2}$  Liter Spiritus gelöst) übergiesst und so lange herumrührt, bis die Bronze trocken ist. Diese Manipulation muss sechs- bis achtmal wiederholt werden, bis man die gewünschte blaue Farbe erhält. Ist die Bronze dunkel genug, so wird dieselbe in warmem Wasser ausgewaschen und, ehe sie ganz trocken ist, auf 2 Pfd. Bronze ein Esslöffel voll Erdöl gegossen, welches man innig damit vermengt. Zur Entfernung des Erdölgeruches setzt man die fertige Bronze einige Tage lang der Luft aus.

F. Stolba<sup>3)</sup> (in Prag) beschreibt ein Verfahren der Verzinnung von Kupfer, Messing und Eisen auf kaltem Wege. Zur Ausführung des Verfahrens ist Folgendes erforderlich: 1) Das Object sei völlig oxydfrei; 2) Zinkpulver (entweder Zinkstaub oder künstliches Zinkpulver); 3) eine 5- bis 10procentige Lösung von Zinnchlorür, welcher man ein wenig Weinsteinpulver zusetzt; 4) ein Stückchen Schwamm, ein Lappen oder dergl. Das Verfahren zum Verzinnen selbst ist äusserst einfach. Man taucht den Lappen in die Zinnsalzlösung und überstreicht damit das zu verzinnende Object, so dass es überall benetzt wird. Mittlerweile werden einige Messerspitzen des Zinkpulvers auf einer Glasplatte ausgebreitet. Man nimmt nun etwas des Zinkpulvers mit demselben Lappen auf und streicht dasselbe durch kräftiges Reiben auf den zu verzinnenden Gegenstand. Die Verzinnung erscheint augenblicklich und hat man, um das betreffende Object gleichmässig zu verzinnen, nichts weiter zu thun, als das Lappchen abwechselnd in die Zinnlösung zu tauchen, etwas frisches Zinkpulver damit zu fassen, auf das Object zu streichen u. s. w. Es ist dies deswegen erforderlich, weil das Zinnsalz von dem Zinkpulver unter Abscheidung von Zinn zersetzt wird, welche Abscheidung theilweise auf dem zu verzinnenden Objecte stattfinden muss, und natürlich metallisches Zink voraussetzt. Ist der Gegenstand verzinkt, was bei kleinen Objecten, Scheeren, Münzen, Messern, Leuchtern, Schalen u. dergl. etwa 1—2 Minuten Zeit erfordert, so wird er

1) Vergl. Jahresbericht 1861 p. 123 u. 124.

2) C. Conradty, Bayer. Industrie- und Gewerbebl. 1870 p. 367; Dingl. Journ. CXIC p. 158; Polyt. Centralbl. 1871 p. 399.

3) F. Stolba, Dingl. Journ. CXCVIII p. 308; Deutsche Industriezeit. 1 p. 500; Polyt. Centralbl. 1871 p. 74; Polyt. Notizbl. 1871 p. 53.



mit Wasser abgespült und hierauf mit Schlammkreide geputzt. Auf polirtem Messing und Kupfer nimmt sich diese Verzinnung so schön wie eine Ver Silberung aus und behält lange diesen Glanz. Verf. benutzt dieses Verfahren, um die im Laboratorium verwendeten Eisen- und Stahlobjecte, Kupfersachen u. s. w. durch eine solche Verzinnung auf längere Zeit vor dem Rosten zu schützen, und glaubt, dass dasselbe wegen seiner Einfachheit auch die Beachtung des Technikers verdienen möchte. Eine grosse Wichtigkeit würde diese Methode erlangen, wenn die Verzinnung so stark gemacht werden könnte wie auf trockenem Wege, was aber bisher nicht gelang. Schliesslich bemerkt der Verf., dass ein vor 2 Jahren verzinntes Stück Bandeisen noch völlig blank ist, während die nicht verzinnnten Stellen ganz verrostet sich zeigten.

Cl. Winkler<sup>1)</sup> hat eine höchst beachtenswerthe Arbeit über das Löthen mit Gas veröffentlicht. Bekanntlich bedient man sich zum Löthen von Blei, wie solches in ausgedehntem Maassstabe beim Bau der Schwefelsäurefabriken betrieben wird, weder eines Löthkolbens, noch eines Lothes, sondern man erzielt die Vereinigung zweier Theile Bleiblech durch einfache Verschmelzung ihrer Ränder mit Hülfe einer durch einen Luftstrom zur Stichflamme angefachten Flamme von Wasserstoffgas. Das hierzu erforderliche Gas bereitet man durch Auflösen von Zink in verdünnter Schwefelsäure in einem nach dem Kipp'schen Systeme construirten Bleiapparate; den Windstrom liefert ein kleiner Gebläsestuhl, dessen cylindrischer, doppelt wirkender Blasebalg durch einen Trethebel in Thätigkeit gesetzt wird. Die Ableitung der Gase aus den betreffenden Entwicklungsapparaten geschieht durch Kautschukschläuche, die in einen Doppelhahn ausmünden; hier erfolgt die Vereinigung derselben zu Knallgas, welches durch ein schwächeres Schlauchende in eine Löthspitze tritt und an deren Oeffnung entzündet wird. Durch geeignete Stellung der Hähne regulirt man den Gas- und Luftzufluss derart, dass eine spitze, bläuliche, nicht leuchtende und nicht knatternde Flamme entsteht, welcher bei solcher Beschaffenheit ein sehr bedeutender Hitzegrad eigen ist. Die als Gasleitungsrohr dienenden Kautschukschläuche wählt man entsprechend weit und beträchtlich lang, so dass dem Löther die vollste Freiheit der Bewegung gestattet ist. Je nach Bedürfniss legt er sie auf den Fussboden, den Arbeitstisch, oder er wirft sie über den Arm, den Hals, die Schulter; er geht mit ihnen hin und her und führt in der Hand nur die leichte, bewegliche Löthspitze, welche sich solchergestalt mit einer Leichtigkeit und Eleganz handhaben lässt, die derjenigen verglichen werden kann, mit welcher der Maler den Pinsel führt. Nachdem man durch Abschaben der zu verbindenden Bleitheile die Metallfläche blank und rein blosgelegt und jene dicht an einander gerückt hat, lässt man die Stichflamme in sanftem Zuge darüber hingleiten, so dass das Blei eben bis zum Schmelzpunkte erweicht wird und in einander fliesst. Man verstärkt hierbei, sofern dies, wie

1) Cl. Winkler, Deutsche Industriezeit. 1871 p. 182; Hess. Gewerbebl. 1871 p. 234; Polyt. Centralbl. 1871 p. 684; Polyt. Notizbl. 1871 p. 162; Berg-u. hüttenm. Zeit. 1871 p. 292.

z. B. bei schwächeren Blechen, erforderlich ist, die „Naht“ durch gleichzeitiges Einhalten eines dünnen blankgeschabten Bleiblechstreifens, welcher gewissermaassen als Loth dient und von dem Tropfen um Tropfen abfällt, sich im gleichen Momente mit der zum Schmelzpunkte erhitzten Blechunterlage vereinigend. Die gehörige Führung der Flamme erfordert dabei eine ziemliche Geschicklichkeit, denn sowol die beiden zu verbindenden Bleche, als auch der als Loth dienende Blechstreifen müssen alle gleichzeitig in momentanen Fluss kommen und zu einem Ganzen zusammenlaufen; sowie dieser Punkt aber erreicht ist, muss auch die Wärmequelle entfernt werden, weil sonst eine Durchlöcherung der Lötstelle unausbleibliche Folge ist. Deswegen ist eine fortwährende, sanft streichende Bewegung der Flamme, ein rechtzeitiges Ausweichen derselben nach der Seite hin, nothwendig, wodurch die Löthung ein sauberes, regelmässig geripptes Ansehen erhält. Man unterscheidet vorzugsweise zwei Arten des Bleilöthens, das horizontale und das verticale. Bei ersterem werden die zu vereinigenden Bleiblechtafeln auf dem Arbeitstische neben einander ausgebreitet, die Vereinigungsstellen blank geschabt, eben geklopft und hart an einander gestossen. Hierauf beginnt das Löthen in der beschriebenen Weise, zumeist unter Anwendung eines als Loth dienenden Streifens von reinem Blei. So erhält man die „liegende Naht“. Weit mehr Geschicklichkeit, als die Herstellung dieser, erfordert diejenige der „stehenden Naht“, welche in solchen Fällen Anwendung findet, wo ein horizontales Ausbreiten der zu löthenden Bleche nicht möglich ist, wie z. B. beim Vereinigen der senkrecht aufgehängten Kammerwände einer Schwefelsäurefabrik an den Kanten. Nachdem die blank geschabten Berührungsstellen gehörig an einander gefügt worden sind, beginnt das Verschmelzen derselben durch Erhitzen mit der Knallgasflamme, zuweilen mit, häufig aber auch ohne Anwendung des als Loth dienenden Bleistreifens, wobei es darauf ankommt, eine dichte, compacte Verschmelzung zu erreichen, ohne dass das Gewicht der flüssig gewordenen Bleitheile ihre Adhäsion überwindet, was ein Abtropfen des Bleies zur Folge haben würde. Ein geschickter Bleilöther hält diese Mitte mit einer Sicherheit und Accuratesse inne, die überraschend genannt werden kann.

Das Bleilöthen mit Knallgas ist ohne Widerrede die vollkommenste aller gebräuchlichen Löthmethoden. Sauber, bequem zu handhaben, ohne alle Belästigung für den Arbeiter lässt sie, ohne Zufügung eines weiteren Metalles, ohne Anwendung desoxydirender Mittel, die Vereinigung zweier Bleitheile erreichen, wie sie dichter, vollkommener und dauerhafter gar nicht gedacht werden kann. Erfahrungsmässig reist ein gelöthetes Bleiblech bei hinreichender Belastung an jeder anderen, als an der Lötstelle, schon weil diese jederzeit etwas dicker, die Verschmelzung aber ausserdem eine vollständig innige ist.

Alle üblichen Verfahrungsweisen zum Weich- und Hartlöthen müssen der eleganten Gaslöthung gegenüber mangelhaft und unzulänglich erscheinen. Die Handhabung des schweren Löthkolbens, seine häufig nöthig werdende Erhitzung, der unverhältnissmässige Aufgang an Kohlen oder Koks, die unerträgliche strahlende Hitze in einer Klempnerwerkstatt, die unangenehm

Dämpfe von Salmiak, Salzsäure, Kolophonium, Oelen etc., die Anwendung von Flussmitteln und die unvermeidliche Vergendung von Loth sind Uebelstände, deren Abstellung nur wünschenswerth sein kann, ganz abgesehen von der geringeren Haltbarkeit, welche jede Löthung, die mit einer leichtflüssigen Legirung ausgeführt wurde, derjenigen gegenüber haben muss, welche auf einer wirklichen Verschmelzung zweier aus dem nämlichen Metall bestehenden Theile beruht. Denn in jenem Falle wirkt die als Loth dienende Legirung nicht anders als ein Kitt, dem Leime gleich, mit dem man zwei Holzstücken aneinanderfügt; bei der Bleilöthung mit Gas aber erfolgt die Verbindung beider Metalltheile ohne Zwischenlagerung eines dritten Körpers, so dicht und vollkommen, als gingen sie aus einem Guss hervor. Es erscheint somit der Wunsch gerechtfertigt, das Verfahren des Löthens mit Gas in seiner ganzen Vollkommenheit auch auf das Löthen anderer Metalle auszudehnen. Man hat wol hier und da schon, namentlich in grösseren Städten, begonnen, sich einer mit Luft angefachten Leuchtgasflamme beim Weichlöthen zu bedienen, aber dem Vernehmen nach sind alle diese Bestrebungen nicht weit über das Stadium des Versuches hinausgekommen, so dass eine erneute Anregung des Gegenstandes nicht überflüssig erscheinen kann. Es fehlt eben noch am Ausbau der Methode, denn in den Extremen ist das Problem des Gaslöthens bereits gelöst. Seit ungefähr 10 Jahren schon bedient man sich der Knallgasflamme in ähnlicher Weise, wie bei dem leichtflüssigen Blei, zum Löthen des äusserst schwer schmelzbaren Platin und zwar mit dem vollkommensten Erfolg. Vordem hatte man für Platin kein anderes haltbares Loth als Feingold, dessen Anwendung selbstverständlich kostspielig war und überdies das schöne und gleichmässige Ansehen der Waare beeinträchtigte, weil die damit erhaltenen Löthstellen gelbe Farbe besaßen. In Frankreich hat man sich von diesem Verfahren noch nicht getrennt; die grösste Platinwarenfabrik aber, diejenige von Johnson, Matthey & Co. in London, Hatton Garden, löthet alle ihre Erzeugnisse mit reinem Platin (soudure autogène) und in welcher sauberer und vollkommener Weise dies möglich ist, davon legte die im Jahre 1867 zu Paris abgehaltene Industrierausstellung Zeugnis ab<sup>1)</sup>. Um Platin in Fluss zu bringen, ist die Hitze, welche eine durch Luft angefachte Gasflamme giebt, nicht ausreichend; man muss in diesem Falle die Luft durch einen Strom von reinem Sauerstoff ersetzen. In obengedachter Fabrik bedient man sich zum Einschmelzen des Platins, behufs der Blockgiesserei, eines an der Entzündungsstelle zusammentretenden Gemisches von Leuchtgas und Sauerstoff und aller Wahrscheinlichkeit nach wendet man dieses Gemenge auch zum Löthen des Platin an.

Von der Wahl der Gase — Leuchtgas und Luft, Wasserstoffgas und Luft, Leuchtgas und Sauerstoff, Wasserstoffgas und Sauerstoff —, von dem Verhältnisse, in welchem man sie zusammenströmen lässt, sowie ganz besonders auch von der Pressung, welche man ihnen giebt, ist der Hitzeegrad, ist auch die chemische Beschaffenheit der erzeugten Flamme abhängig. Man

1) Vergl. R. Wagner, technologische Studien auf der allgem. Kunst- und Industrierausstellung zu Paris 1867 p. 53.

hat es vollkommen in der Hand, die Hitze der Flamme, welche der Löthspitze entströmt, bis zu einem Temperaturgrad zu steigern, dem kein Metall widersteht, ihr durch eine kleine Aenderung in der Stellung der Gasflamme, je nach Bedürfnisse, eine oxydizende oder reducirende Wirkung zu ertheilen. Sollte ein so überaus vollkommenes und dabei einfaches Instrument nicht im Stande sein, Löthkolben und Herdfeuer in vortheilhafter Weise zu ersetzen? Sollte es mit seiner Hilfe nicht gelingen, jedes Metall und jede Legirung mit sich selbst zu löthen, also Zinn mit Zinn, Kupfer mit Kupfer, Messing mit Messing, Silber mit Silber, Gold mit Gold, vielleicht sogar Eisen mit Eisen, gerade so, wie man jetzt schon Blei mit Blei und Platin mit Platin löthet? Die Wahrscheinlichkeit hierzu ist vorhanden und die Vorthelle, die ein dergleichen Verfahren bieten würde, liegen auf der Hand. Man vergegenwärtige sich nur die Sauberkeit einer Werkstatt, in welcher, statt wie bisher mit dem Kolben oder auf dem Schmiedeherde, mit dem leichten zierlichen Gasbrenner gelöthet wird, der sich, gleich einem Bleistift, mit den Fingern handhaben lässt; stelle sich vor, dass der Arbeiter, unbelästigt durch alle strahlende Hitze, durch Kohlendunst und Dämpfe, die erforderliche Wärmequelle bis zu den höchsten Graden hinauf jeden Augenblick durch das Drehen eines Hahnes erzeugen und verschwinden lassen kann; bedenke die Solidität der Löthung, welche nun nicht mehr auf einem Zusammenkleben mit Hilfe einer anderen Substanz, sondern auf der tatsächlichen, innigsten Verschmelzung zweier Theile eines und desselben Metalles beruht, mit der größten Ersparniss an Material verbunden ist und jede Nacharbeit, wie z. B. Abfeilen der Löthstelle, überflüssig macht. Solche in die Augen springende Vorzüge müssten jedes Vorurtheil zum Schweigen bringen und auf's Gründlichste zum Beginn eingehender, gründlicher Versuche über diesen Gegenstand mahnen. Der Kostenpunkt kann hierbei höchstens in Frage kommen, sobald es sich um die Verwendung von reinem Sauerstoffgas zum Löthen handelt; aber, Dank den Bestrebungen von Deville und Debray, von Mallet, Tessié du Motay u. A., lässt sich dieses Gas im Grossen jetzt schon zu einem mässigen Preise (ungefähr 7 Sgr. pro Kubikmeter = 40 Kubikfuss) darstellen und wird, gleich dem Leuchtgas, Handelsartikel werden, sobald ein regelmässiger Bedarf daran eintritt. Wie das Gold, als man es noch zum Löthen der Platingeräthschaften benutzte, deren äusseres Ansehen schädigte, indem es die Löthstellen gelb erscheinen liess, so stört das Weiss des Weichbrettes das Auge, wenn man jenes auf farbige Metalle, wie Kupfer, Messing, Tombak aufgetragen sieht. Veranlasste dieser Umstand doch unlängst den Verein zur Beförderung des Gewerbflusses in Preussen zur Ausschreibung eines Preises für die Auffindung eines Verfahrens zur Darstellung eines gelben Lothes, welches die Eigenschaften eines gewöhnlichen Zinnlothes besitzen, sich wie dieses mit dem Kolben verarbeiten und zum Löthen von obengenannten gelben und gelbrothen Legirungen anwenden lassen sollte, ohne dass die Löthstellen durch die Farbe des Lothes sichtbar werden, wie dies bei der gegenwärtigen Methode mit Zinnloth der Fall ist (siehe unten am Ende des Abschnittes von den Legirungen). Es dürfte schwer sein, diese Aufgabe zu lösen, so lange die Chemie nicht durch Auffindung eines pass-

den, leichtflüssigen Metalls bereichert wird, welchem gelbe oder rothe Farbe eigen ist. Denn hält man Umschau in der Reihe der bis jetzt bekannten Metalle, so findet man, ausser Gold und Kupfer, nur noch Calcium und Barium, welche intensiv gefärbt und zwar goldgelb gefärbt sind und ausserdem eine ziemliche Schmelzbarkeit zeigen. Besässen diese Metalle nicht eine grosse Unbeständigkeit, wären sie gegen die Einwirkungen der Luft und des Wassers wenigstens so widerstandsfähig wie das Aluminium, so würde das gedachte Problem seiner Lösung bedeutend näher gerückt sein. Zur Zeit aber möchte es erfolgreicher erscheinen, sein Augenmerk auf die *soudure autogène*, auf die Löthung der Metalle mit sich selbst, zu richten, unter Anwendung der unscheinbaren, aber mächtig wirkenden Knallgasflamme, welche bei der Bearbeitung zweier grundverschiedener Metalle bereits so schöne Triumphe gefeiert hat.

Eine neue Methode zur Prüfung von Metallen und Legierungen gründet Gust. Bischof<sup>1)</sup> (in Bonn) darauf, dass gleichmässig ausgewalzte Stücke derselben sich um so öfter hin und her biegen lassen, ehe sie brechen, je reiner sie sind. So verhielten sich z. B. die Biegungen, welche ganz reines, bestes käufliches und schlechtestes käufliches Zink bis zum Bruch aushielt, wie 100:54:19; eine Zinkprobe, die etwa 30 Biegungen erträgt, wird also besser sein als die letzte und schlechter als die zweite. Diese Prüfungsmethode hat vor der chemischen Untersuchung den Vortheil, dass sie eine praktisch höchst wichtige Eigenschaft ermittelt; sie zeigt, ob Unreinigkeiten vorhanden sind oder nicht, ohne die Art derselben nachzuweisen, indem sie nur die Einwirkungen derselben auf die Beschaffenheit der Metalle oder Legierungen ermittelt, während die chemische Untersuchung die Art der vorhandenen Unreinigkeiten nachweist, ohne genau deren nachtheilige Einwirkung angeben zu können. Und in den meisten praktischen Fällen ist es wichtiger, die Qualität eines Metalles zu kennen, als den Bestandtheil, welcher dasselbe verschlechtert. Als einen Beweis für die Genauigkeit, Zeit- und Arbeitersparniss, welche die neue Methode gewährt, giebt Bischof an, dass die nachtheiligen Einwirkungen von 0,00001 Proc. Zinn oder 0,0004 Proc. Kadmium auf reines Zink mit Sicherheit in weniger als einer Stunde nachgewiesen werden können, während solche höchst geringe Mengen auch bei höchst sorgfältiger Analyse übersehen werden können. Die öfters als praktisches Prüfungsmittel angesehene Beobachtung der Bruchbeschaffenheit ist höchst trügerisch, obgleich dieselbe z. B. für Kupfer in der Praxis sehr vielfach benutzt wird. Auch John Percy erklärt z. B., dass es ihm bei grösster Sorgfalt oft unmöglich gewesen sei, die geringste Differenz in der Bruchbeschaffenheit zweier Kupferstücke wahrzunehmen, die in Reinheit und in ihrer praktischen Verwendbarkeit thatsächlich sehr ungleich waren; ein und dasselbe Kupfer könne je nach der Art, wie es gegossen sei, ganz verschiedenen Bruch zeigen.

1) G. Bischof, Dingl. Journ. CXCIX p. 466; Bayer. Ind.- u. Gewerbebl. 1871 p. 180; Polyt. Centralbl. 1871 p. 368 u. 689; Chem. Centralbl. 1871 p. 327; Deutsche Industriezeit. 1871 p. 15

Bei seiner Prüfungsmethode unterscheidet Bischof zwischen Metallen und Legirungen, die ihre Qualität durch Umschmelzen nicht oder nicht wesentlich verändern, wie z. B. Zinn, Zink etc., und solchen, die sich dabei ändern, wie Kupfer, Messing etc. Die ersteren werden unter fortwährendem Umrühren mit einem Porcellanspatel geschmolzen und sofort nach dem Schmelzen in prismatische Formen von 120 Millim. Höhe und 13 auf 3 Millim. Querschnitt gegossen; von Zink und Zinn werden für jede Probe 45—50, für Blei ca. 60 Grm. genommen. Die so erhaltenen Stäbchen werden in einem kleinen Walzwerke bei gewöhnlicher Temperatur ausgewalzt und wenn sie annähernd die nöthige Dicke haben, werden aus ihrer Mitte Streifen ausgeschnitten, die auf 130 Millim. Länge und 7 Millim. Breite ausgewalzt werden, bis sie bei diesen Dimensionen für Zink und Zinn 15, für Blei 25 Grm. wiegen. Bischof bemerkt dabei ausdrücklich, dass sich im Widerspruche mit der üblichen Annahme auch Zink bei gewöhnlicher Temperatur walzen lasse. Die ausgewalzten Streifen werden in einem kleinen Metallkasten 5 Minuten lang auf 115—120° C. erwärmt, da die Metalle, namentlich Zink, ihre Beschaffenheit nach dem Walzen sehr verändern und z. B. nach etwa einer Stunde bei der Prüfung höhere Resultate geben, als unmittelbar nach dem Walzen, während nach dem Erhitzen keine Veränderung eintritt. Schliesslich wird jeder Streifen in zwei Längen von 65 Millim. zerschnitten, die der Prüfung unterworfen werden. Von Metallen, die sich beim Umschmelzen verändern, werden, wenn dieselben in Form von Blechen vorhanden sind, Streifen von 13 Millim. Breite und ca. 4 Grm. Gewicht nach der Richtung ausgeschnitten, in welcher die Bleche gewalzt sind, und diese Streifen ausgewalzt. Sind nur Gussstücke vorhanden, so werden aus diesen ca. 13 Millim. breite, 5 Millim. dicke und 80 Millim. lange Stückchen ausgesägt oder mit dem Meissel abgehauen, auf 3 Millim. Dicke abgefeilt und unter wiederholtem Erhitzen ausgewalzt. Das Erhitzen erfolgt in einem Ofen mit Rost und Koksfeuerung, in welchem die Metalle in ein Rohr von Eisen oder feuerfestem Thon von ca. 25 Millim. im Durchmesser eingelegt werden, welches für Kupfer, Eisen und Stahl zur Hell-, für Messing zur Dunkelrothglut erhitzt wird. Die Probestreifen werden 130 Millim. lang, 7 Millim. breit und so dick genommen, dass sie für Kupfer 17, für Messing 16, für Eisen und Stahl 12 Grm. wiegen. In dem eigentlichen Prüfungsapparate, welchen Bischof Metallometer nennt, erfolgt das Hin- und Herbiegen am besten auf einen Winkel von  $67\frac{1}{2}^{\circ}$  durch irgend eine Betriebskraft, wobei zugleich ein Zählwerk die Anzahl der von einem Metall bis zum Bruch erhaltenen Biegungen anzeigt. Der Apparat wird am besten so eingerichtet, dass gleichzeitig 10 Streifen auf ihm probirt werden können. Da kein Metall und keine Legirung vollständig gleichartig ist, so müssen für jede Probe mehrere Versuche angestellt werden; ein Streifen von 65 Millim. Länge genügt für 5 Versuche. Für gewöhnliche Zwecke genügt der Durchschnitt von 50 Versuchen, die für Zink, Zinn und Blei ca. 50, für Eisen, Messing und Stahl etwa 80 Minuten erfordern.

Einige mit dem Metallometer gewonnene Resultate sind nachstehend zusammengestellt:

## 1. Zink. — Biegunszahl für chemisch reines Zink = 100 gesetzt.

100 Theile. chemisch reines Zink legirt mit		Zinn	Kad- mium	Blei	Kupfer (galvanisch niederge- schlagen)	Eisen	Alumi- nium
5,0	Thln.			—	80		—
4,0				—	76		—
3,0				93	73		—
2,0				—	77		—
1,0				96	61		—
0,5				91	54		—
0,25				100	61	52	—
0,10		53	29	—	64	59	95
0,05		57	35	—	69	64	89
0,025		57	41	—	83	62	97
0,0125		—	45	—	82	70	—
0,00625		63	—	—	85	75	—
0,003125		—	58	—	92	90	—
0,0015625		69	—	—	94	88	—
0,00078125		—	90	—	91	93	—
0,00039062		85	85	—	—	—	—
0,00019531		84	—	—	—	—	—
0,00004382		89	—	—	—	—	—
0,00001095		93	—	—	—	—	—

Die Biegunszahlen für ca. 25 verschiedene Handelssorten von Zink schwankten zwischen 54 und 19.

## 2. Zinn. — Biegunszahl für Bancazinn = 100 gesetzt.

100 Theile Bancazinn legirt mit		Blei	Antimon
5,0 Thln.		20	30
2,5		29	46
1,0		35	64
0,1		72	—
0,05		84	—

Die Biegunszahl für 4 Sorten Bancazinn von verschiedenen Bezugsquellen war resp. 100, 101, 88 und 78, die für verschiedene Proben Lammellenzinn schwankte zwischen 37 und 16.

## 3. Blei. — Biegunszahl für MMM Mechernich Extra = 100 gesetzt.

100 Theile MMM legirt mit		Zinn	Antimon
5,0 Thln.		51	95
2,5		54	95
1,0		84	71
0,5		87	74
0,1		91	100

Die Biegunszahl für 4 verschiedene Bleisorten schwankte zwischen 100 und 89.

Quincke<sup>1)</sup> (in Berlin) ermittelte eine Methode, die Reinheit geschmolzener Metalle aus der Höhe geschmolzener Tropfen zu beurtheilen, welche dieselben auf einer beliebigen, nahezu horizontalen Unterlage bilden. Unter der Höhe eines solchen flachen Tropfens, wie ihn der Thau in Kohlblättern oder das Quecksilber in einem Uhnglase oder auf einer horizontalen Tischplatte bildet, werde der verticale Abstand der horizontalen Tropfen-Kuppe von dem verticalen Theile der Tropfen-Oberfläche verstanden. Diese Höhe sei nahezu constant und von dem Tropfen-Durchmesser unabhängig, sobald derselbe eine gewisse Grösse (etwa 20 Millim.) überschreite. Forme man aus geschmolzenen Substanzen grosse flache Tropfen bei möglichst niedriger Temperatur, so sei die Höhe derselben dieselbe wie bei Quecksilber, oder werde erhalten, wenn man die Höhe eines grossen flachen Quecksilbertropfens mit der Quadratwurzel aus einer ganzen Zahl 2. 3. . . multiplicire. Dieselbe Höhe wie Quecksilber zeigen flache Tropfen von geschmolzenem Blei, Wismuth, Antimon, Chlormetallen (Chloralkalium, Chlornatrium, Chlorsilber, Chlorcalcium etc.) etc. Eine um  $\sqrt{2}$  Mal grössere Höhe (etwa 4 Millim.) zeigen geschmolzenes Eis (Wasser), Platin, Gold, Silber, Cadmium, Zinn, Kupfer, Borax; eine um  $\sqrt{3}$  Mal grössere Höhe wie Quecksilber zeigen Tropfen von geschmolzenem Zink, Palladium (Eisen). Grosse flache Tropfen von geschmolzenem Schwefel, Phosphor, Selen, Brom seien am niedrigsten. Ihre Höhe sei um  $\sqrt{2}$  Mal kleiner, als die von Quecksilbertropfen. Höhe und Gestalt von Tropfen einer geschmolzenen Substanz in Luft sei dieselbe (nur umgekehrt), wie die flacher Luftblasen in derselben Substanz unter einer horizontalen festen Wand. Die Höhe der flachen Tropfen oder Blasen werde aber sofort eine andere, und zwar kleiner, wenn die Oberfläche des Tropfens mit einer dünnen Schicht einer fremden Flüssigkeit überzogen sei. Unter Umständen genüge schon eine Flüssigkeitsschicht von der Dicke weniger Milliontel eines Millimeters, um die Höhe der flachen Tropfen sehr merklich zu erniedrigen; bei einer Dicke der fremden Flüssigkeitsschicht von 50 Millionteln eines Millimeters oder etwa  $\frac{1}{10}$  einer Lichtwelle trete schon ein Maximum der Erniedrigung ein, welche  $\frac{1}{4}$  der ganzen ursprünglichen Höhe und mehr betragen könne. Es liessen sich auf diese Weise noch geringe Mengen einer Substanz wahrnehmen, welche durch andere Beobachtungsmethoden, Spectralanalyse vielleicht ausgenommen, nicht mehr zu bemerken seien. Eine Spur Oel auf einen Thantropfen oder eine flache Luftblase in Wasser gebracht, ein Milliontel Blei einem auf Kohle geschmolzenen Silbertropfen zugesetzt, brächten die ursprüngliche Höhe von 4 auf 2,8 Millim., so dass selbst unübte Augen den Unterschied leicht wahrnehmen könnten. Bei Substanzen, welche sich leicht oxydiren oder ihre Oberfläche an der Luft leicht verändern, müssten die flachen Tropfen in einem indifferenten Gase, wie Kohlensäure, geschmolzen werden. Grosse flache Eisentropfen aus den verschiedensten Werken, deren

1) Quincke, Verhandl. des Vereins zur Beförderung des Gewerbefleisses in Preussen 1870 p. 54; Polyt. Centralbl. 1871 p. 268.



Oberfläche freilich nicht rein, sondern mit einer Oxydschicht bekleidet war, zeigten dieselbe Höhe von etwa 5,2 Millim. Die Arbeiter in den Giessereien pflegten nach der Tropfengestalt des Gusseisens die Güte desselben zu beurtheilen. Der Verfasser sprach die Ansicht aus, dass eine nähere Untersuchung der Höhe und Gestalt von flachen Tropfen für manche Gebiete der Technik ein wichtiges Hilfsmittel zur Beurtheilung der Beschaffenheit des Materials abgeben dürfte. Derselbe erläuterte die erwähnten Gesetze an einigen vorgelegten Proben grosser flacher Tropfen von geschmolzenen Metallen und Salzen, und zeigte schliesslich durch einige Versuche, wie geringe Spuren von Fett oder der aus der Atmosphäre condensirten Dämpfe einem bedeutenden Einfluss auf die Gestalt von Wasser- oder Oeltropfen ausüben, welche auf einer reinen Quecksilber- oder Wasseroberfläche schwimmen.

### *Preisfrage.*

Der Verein zur Beförderung des Gewerbfleisses in Preussen schrieb pro 1871 folgende Preisfrage aus: Die silberne Denkmünze oder deren Werth und ausserdem 500 Thlr. für ein Verfahren zur Darstellung eines gelben Lothes, welches die Eigenschaften des gewöhnlichen Zinnlothes besitzt. Der Zweck dieses Lothes soll sein: Messing, Tombak oder Bronze zu löthen, ohne dass die Löthstellen durch die Farbe des Lothes sichtbar werden, wie dies bei der gegenwärtigen Methode mit Zinnloth der Fall ist. Das gelbe Loth muss sich wie das gewöhnliche Zinnloth mit dem Löthkolben verarbeiten lassen. Es würde erwünscht sein, durch eine Veränderung in der Zusammensetzung des Lothes die Farbe desselben in der Art modificiren zu können, dass sie den verschiedenen Nüancen der gelben Metalllegirungen möglichst nahe steht. (Nach dem gegenwärtigen Standpunkte der technischen Chemie ist diese Preisfrage nicht zu lösen! Vergl. die kritischen Bemerkungen Cl. Winkler's Seite 169. D. Red.)

### **Münzwesen <sup>1)</sup>.**

Die Nachricht, dass man damit umgehe, ein deutsches Münzsystem in der Art herzustellen, dass der Thaler zur Grundlage desselben gewählt und in 3 Mark zu je 10 Silbergroschen eingetheilt, dass ferner Goldmünzen zu 3 und 10 Thlr. im Verhältnisse von 1 : 15 <sup>1</sup>/<sub>2</sub> zum Silberwerthe, alle Stücke unter 10 Silbergroschen aber als Scheidemünze ausgeprägt würden, hat den Nationalökonom Moriz Mohl veranlasst, eine Schrift unter dem Titel: „Zur Münzfrage“ herauszugeben (Tübingen, Laupp'sche Buchhdlg.). Diese Schrift gewinnt ein um so grösseres Interesse, als der (Ende August 1871 abgehaltene) Congress deutscher Volkswirthe in Lübeck (auf Grund des Vortrages von Dr. Soetbeer) sich für Einführung der ausschliesslichen Goldwährung in Deutschland ausgesprochen hat, die einberufene Commission in Berlin dagegen ihr Gutachten für die Doppelwährung abgegeben hat.

Der Verf. giebt zunächst einen geschichtlichen Ueberblick über den Stand der Münzfrage in der civilisirten Welt. Seit Jahrzehnten bemühten

1) Vergl. Jahresbericht 1865 p. 178.

sich Staatsmänner und Sachverständige um Schaffung eines gemeinschaftlichen Münzsystemes für möglichst viele Staaten, um damit allmählig ein Welt-Münzsystem herzustellen. Sämmtliche Völker der lateinischen Race (mit Ausnahme Portugals) haben auch bereits diese Einigung erreicht, indem sie das französische Münzsystem annahmen; ebenso die Schweiz. Unterm 23. December 1865 kam nämlich zwischen Frankreich, Italien, Belgien und der Schweiz ein Vertrag zu Stande, wodurch Gleichheit der Gold- und Silbermünzen nach Gewicht, Feingehalt, Ausstückerung, Form und Coursverth, und die Ausprägung von Goldstücken zu 100, 50, 20, 10 und 5 Franken, von Silberstücken zu 5, 2 und 1 Franken, dann zu 50 und 20 Centimes vereinbart, die Ausgabe von Scheidemünzen aber jedem Staate überlassen, ferner die Verpflichtung der Staatskassen zur gegenseitigen Annahme der Hauptmünzen festgesetzt wurde. Hiernach bildet der Frank die Münzeinheit und das Decimalsystem die Grundlage für die Theilung und Vervielfältigung derselben, und es besteht Doppelwährung, d. h. es können sowol die Gold- als die Silbermünzen zur rechtsgültigen Zahlung von Schuldverbindlichkeiten gebraucht werden. Das französische Münzsystem wurde ferner eingeführt im Jahre 1866 im Kirchenstaate, 1867 in Rumänien, 1868 in Spanien und in Griechenland, so dass es jetzt in einem Länderumfange von 94 Millionen Menschen gilt.

Die Bemühungen Frankreichs zur Erzielung einer noch ausgedehnteren Münzeinigung wurden inzwischen fortgesetzt und bewirkten im Jahre 1867 zu Paris den Zusammentritt eines internationalen Comité's der Weltausstellungs-Commission sowie einer Conferenz von Abgesandten der europäischen Staaten und Nordamerikas. Auf letzterer Conferenz einigte man sich über folgende Hauptgrundsätze, ohne indessen irgend eine Verpflichtung für die Staaten einzugehen: 1) dass es zum Behufe einer Münzeinigung nicht zweckmässig sei, ein ganz neues Münzsystem aufzustellen; 2) dass das System des französischen Münzvereins von 1865 im Allgemeinen sich empfehle; 3) dass es möglich sei, gleiche oder wenigstens theilweise übereinstimmende Münztypen herzustellen, wenn man allerwärts die ausschliessliche Goldwährung annähme. Es wurde für zunächst vollständig genügend erachtet, wenn das 5-Frankenstück in Gold und gewisse Mehrfache desselben (namentlich 25 Franken) überall in der Art eingeführt würden, dass die bisherigen Goldmünzen (z. B. der englische Sovereign, der halbe amerikanische Adler, das österreichische 10-fl.-Stück) damit in Uebereinstimmung gebracht und neben der Landesbenennung mit einer Aufschrift in Franken versehen würden. Die Unterabtheilung dieser Goldmünzen sollte jeder Staat nach dem Decimalsystem in Silber-Theilmünzen machen können. Zu Gunsten der ausschliesslichen Goldwährung sprach sich auf der Conferenz insbesondere auch der Vertreter Preussens aus; nur hielt er für Länder, welche bisher blos die Silberwährung hatten, Uebergangsmaassregeln für nothwendig. Jedenfalls würde die preussische Regierung, falls die Conferenz zu einer Grundlage für ein allgemeines Einverständniss über das Münzwesen führen sollte, eine Anknüpfung an dasselbe suchen, wenn sie auch nicht daran denke, ihr Münzsystem jetzt zuzugeben. In Folge dieser Conferenz wurde am 31. Juli 1867

ein Präliminarvertrag zwischen Oesterreich und Frankreich abgeschlossen, wodurch ersteres seinen Beitritt zum Pariser Münzverein von 1865 unter der Einschränkung erklärte, dass es seinen Gulden als Münzeinheit behielt. Vom 1. Januar 1870 an wollte es nur Goldstücke nach dem Münzvertrage prägen und ausserdem 10-fl.-Stücke (= 2.5 Franken). Auch Frankreich behielt sich die Ausprägung letzterer Stücke vor. Die beiden Theile verpflichteten sich ferner zur wechselseitigen Annahme der Goldmünzen. Den gesetzgebenden Versammlungen sollten Gesetzentwürfe wegen Abschaffung der Silbercourantmünzen (also der 5-Francs und der österreichischen vollhaltigen Münzen) vorgelegt werden; neue solche Münzen wollte Oesterreich vom 1. Januar 1870 an gar nicht mehr ausprägen. Dieser Präliminarvertrag sollte später durch einen definitiven ersetzt werden. Ein solcher kam jedoch seither nicht zu Stande; auch der erstere wurde nicht den gesetzgebenden Versammlungen der österreichischen Monarchie vorgelegt, wie vorbehalten war. Ebenso wenig beilte sich Frankreich mit der Ausführung, der vereinbarten Grundsätze, sondern stellte vielmehr in den Jahren 1867 und 1868 noch eine sorgfältige Enquete über die Frage an, ob die Silber- und Goldwährung neben einander beibehalten oder ob zur ausschliesslichen Goldwährung überzugehen sei. Das Gutachten der Generalkassiere der 88 Departements war getheilt. Dagegen sprachen sich die Fachmännercommission, die Mehrheit der Handelskammern und der Generalrath der Bank von Frankreich entschieden für Beibehaltung der Doppelwährung aus, indem sie insbesondere betonten, dass der Arbeiter- und Bauernstand ein Bedürfniss und eine Vorliebe für vollwerthiges Silbergeld (5-Francs) habe und sich gegen die Annahme von Goldstücken in solchem Betrage sträube. Bei jener internationalen Conferenz in Paris hatte sich auch der amerikanische Bevollmächtigte lebhaft für die Einführung der ausschliesslichen Goldwährung ausgesprochen. Als Motiv dieser Befürwortung wird nun aber in der vorliegenden Schrift aus authentischen Quellen dargelegt, dass Amerika durch das herbeizuführende starke Bedürfniss nach Gold seine Goldausfuhr zu steigern und ausserdem durch die Verdrängung des Silbers aus den europäischen Ländern diesen die Möglichkeit des Waarenbezuges aus dem Oriente mit dem dort ausschliesslich angenommenen Silbergelde zu benehmen und diesen Handel sich selbst zuzuwenden suche.

Nach dieser geschichtlichen Darlegung geht der Verf. auf die Fragen über: Was soll Deutschland unter den gegebenen Verhältnissen thun? Ist insbesondere der Berliner Vorschlag bezüglich der Ausprägung von 5- und 10-Thalerstücken in Gold und die Eintheilung des Thalers in  $\frac{1}{3}$ -Thaler zu 10 Silbergroschen zweckmässig? Bei der Beantwortung dieser Fragen wird als unbezweifelbar vorausgesetzt, dass, wenn Deutschland künftig nach dem Vorschlage der Pariser Conferenz seine Goldmünzen nach dem französischen Münzsysteme, und zwar hauptsächlich als 2.5-Frankenstücke, ausprägen würde, dann eine Hauptweltmünze in Gold geschaffen wäre, welche für den Handel sowie den Verkehr der Reisenden grossen Vortheil böte, während 10- und 5-Thalerstücke nirgends ausser Deutschland Cours erlangen würden, weil sie mit anderen Goldmünzen nicht zusammenstimmen. Es wird ferner

als selbstverständlich angenommen, dass diejenigen Staaten mit ihren 94 Mill. Menschen, welche bereits jetzt (*übereinstimmend mit ihrem metrischen Maass- und Gewichtssysteme*) das französische Münzsystem vollständig angenommen haben, hiervon nicht mehr abweichen werden, und dass also Deutschland, wenn es eine wirkliche Münzeinheit will, nachdem es bereits das metrische Gewichts- und Maasssystem angenommen, unausbleiblich dem nämlichen System sich anschliessen muss. Das Wesen solcher Münzeinheit bestände nun aber einzig in der Annahme der französischen Rechnungsmünze (d. h. in dem Rechnen nach Franken und Centimes) und in der Ausprägung der sämtlichen Gold- und Silbermünzen nach Franken und Centimes.

Als eine Folge solchen Entschlusses auf deutscher Seite glaubt der Verf. den gleichen Schritt von Seite Oesterreichs voraussagen zu können, welches bereits durch den Präliminarvertrag von 1867 dem französischen Systeme sich genähert habe. Ebenso werde Holland, wenn es von Ländern der Münzeinheit umgeben sei, sich solcher gar nicht mehr entziehen können, wie dies schon der holländische Bevollmächtigte auf der Pariser Conferenz erklärt habe. Nicht minder müssten die skandinavische Halbinsel und Portugal wegen ihrer geographischen Lage alsbald nachfolgen, so dass nur England, Russland und die Türkei für die spätere Zeit übrig blieben. Dass eine derartige Münzeinheit unter den Hauptländern Europas die grössten Vortheile gewähren würde, ergibt sich von selbst, wenn man erwägt, dass durch die Eisenbahnen, Dampfschiffe und Telegraphen eine Annäherung und Solidarität aller Märkte der Welt besteht, und dass bis zu den entferntesten Plätzen ein unmittelbarer Handelsverkehr stattfindet. Ganz besonders wichtig wäre dies aber für Deutschland wegen des Bezugs und Absatzes land- und forstwirtschaftlicher Erzeugnisse. Da nämlich Deutschland z. B. enorme Massen von Korn und Holz und viel Wein aus Ungarn bezieht und grosse Mengen von Getreide, Düngstoffen, Hölzern, Vieh und Milchprodukten nach Frankreich, Holland und England versendet, so wäre es eine grosse Ersparniss an Geld und Arbeit, wenn Händler und Producenten die auswärtigen Preise in ihrem eigenen Gelde kennen und wenn die Wechselsummen überall in demselben Gelde ausgedrückt werden würden. Ja diese Gleichheit des Preismessers erscheint eigentlich als unentbehrliche Ergänzung des bereits allenthalben eingeführten gleichen Maasses und Gewichtes, weil sonst eine Vergleichung der Werthe für die im Rechnen und Geldwesen nicht besonders bewanderten Leute vielfach unmöglich ist. Auch die Wissenschaft und die Volksbildung würden grossen Gewinn erfahren, wenn die ausländischen Nachrichten und statistischen Mittheilungen über Landwirthschaft, Handel, Börse, Technik ohne vorgängige Umrechnung der Preisangaben sofort verständlich und verwertbar wären.

Alle diese Vortheile würden nun aber entgehen, wenn das Thalersystem in Deutschland allgemein eingeführt würde, da dieses von keinem anderen Staate der Welt getheilt wird. Ausserdem würde hierdurch in Süddeutschland noch eine Vertheuerung der Lebensmittel und aller Dinge eintreten, weil der Thaler und ebenso der Silbergroschen als Münzeinheiten zu klein sind. Ganz ohne Störung liesse sich dagegen der Frank mit seiner Unterabtheilung

in die kleinen Centimes einführen, wie sich dies in der Schweiz gezeigt hat. Diese Verhältnisse sind so klar, dass der Verf. meint, man würde sie auch in Berlin sicher nicht unterschätzen, wenn nicht die Frage nach der Münzwährung und nach den minderwerthigen Silber-Theilmünzen damit im Zusammenhange stände. Denn die einfache Beibehaltung der bisherigen ausschliesslichen Silberwährung würde mit der Annahme eines gemeinschaftlichen Münzsystemes unvereinbar sein, weil in jedem Falle, in welchem Gold oder Silber in seinem wirklichen Werthe von jenem Werthverhältnisse abweichen würde, welches in den Nachbarländern mit Doppelwährung festgesetzt wäre, das wohlfeiler gewordene Metall in jene Länder abströmen würde, da es dort mehr Kaufkraft hätte als bei uns.

In der Währungsfrage ist nun vor Allem die lebhafteste, von Soetbeer (von Hamburg) aus geführte Bewegung für die *ausschliessliche Goldwährung* zu berücksichtigen. Allein derselben liegt nach Mohl's Ansicht ein ganz specielles Interesse, nämlich das der Handelsbeziehungen Hamburgs mit den die Goldwährung besitzenden Ländern England, Nordamerika, Westindien, Brasilien und Australien zu Grunde. Ferner wird für Einführung der ausschliesslichen Goldwährung geltend gemacht: die grosse Bequemlichkeit der kleinen, werthvollen Goldmünzen für den Verkehr, dann der Vorgang Englands, ferner das thatsächliche Vorwiegen des Goldumlaufs in Ländern, wo das Gold nicht ausschliessliches gesetzliches Zahlungsmittel ist, z. B. Frankreich, Nordamerika, endlich die auf der Pariser Münzconferenz kundgewordene Neigung der meisten Staaten zur Annahme der Goldwährung oder wenigstens einer gemeinschaftlichen Goldmünze. Allein alle diese Gründe sprechen blos für die Zweckmässigkeit einer gemeinsamen Goldmünze als Handelsmünze, noch nicht aber für die Nothwendigkeit der Goldwährung. Letztere soll indessen daraus folgen, dass es nicht zwei Werthmesser für die Dinge geben, also Gold- und Silberwährung nicht neben einander bestehen könne, und dass für erstere alle soeben angeführten Vorzüge sprächen. Allein dieser theoretischen Behauptung stellt unsere Schrift vor Allem die geschichtliche Thatsache gegenüber, dass in Frankreich beide Währungen neben einander schon lange gesetzlich bestehen, und dass nach den amtlichen Erhebungen von 1867 und 1868 trotz des starken Goldumlaufes dort noch sehr viel Silbergeld sich befindet und vom Volke durchaus nicht entbehrt werden will. Es wird ferner hervorgehoben, dass kein Metall ein ganz festes Werthmesser sei, sondern jedes nicht blos im Verhältnisse zu dem andern, sondern auch gegenüber allen anderen Dingen seinen Werth ändere, hauptsächlich in Folge der Zu- oder Abnahme der Metallvorräthe. So drücke eine gesteigerte Produktion bei dem einen oder dem anderen Metalle den Geldwerth herab und die Preise aller Dinge hinauf. Die Gefahr solcher Werthveränderungen werde nun aber wesentlich vermindert, wenn auch noch ein anderes Metall gesetzlich als Werthmesser und Zahlungsmittel gelte, und diese Ausgleichung werde in dem Maasse erleichtert, je grösser das Geltungsgebiet der Doppelwährung sei. Sodann bedürfe Deutschland auch eines stets verfügbaren Vorrathes von Silbermünzen für den Handel mit der Levante, Ostasien und Ostafrika. Endlich sei mit Einführung der Goldwährung die

Ausprägung von Theilmünzen aus Silber von so geringem Feingehalte unter dem Nennwerthe nothwendig, dass eine wahre Calamität für das Volk entstehe. Denn die grosse Masse desselben müsse seine kleinen Einnahmen in solchen Münzen empfangen, könne dieselben aber nicht zu grösseren Zahlungen (etwa über 50 Franken) verwenden. Das Volk lege auch auf solche nichtswerthen Münzen keinen Werth und verliere die Lust zur Sparsamkeit. Auch werde solches Geld sehr leicht nachgemacht und dadurch die umlaufende Menge desselben noch vermehrt. Dagegen liesse sich bei der Doppelwährung die Ausprägung von minderwerthigen Münzen ganz vermeiden und der Umlauf von solchen durch Strafbestimmungen verbieten. Alle diese Gründe sprechen laut gegen die Einführung der ausschliesslichen Goldwährung und für die Doppelwährung. Dazu kommt noch, dass durch die Abschaffung des Silbergeldes das ungeheure, mühsam erworbene Capital an Silber (so weit es nicht zu der mit grossen Kosten verbundenen Umprägung in Scheidemünzen verwendet würde) der Nation verloren ginge. Gesetzt indessen, man wollte dennoch von der ausschliesslichen Goldwährung sich nicht abhalten lassen, so würde doch schlechterdings nichts die Ausbreitung des Thalerfusses über ganz Deutschland rechtfertigen. Denn Deutschland würde hierdurch vollständig im Geldverkehre isolirt werden, und es würde ihm der Hauptvortheil und Hauptzweck jeder internationalen Münzeinigung verloren gehen, nämlich die Einheit der Rechnungsmünze mit den anderen Ländern, als welche eben nach den oben geschilderten Verhältnissen nur der Frank und der Centime denkbar ist.

Wir können dem Verf. in diesem Grundgedanken seiner Schrift nur vollkommen beistimmen. Im Zeitalter des Dampfes und des Telegraphen muss man entweder eine Weltverkehrsmünze herstellen oder es bei der hergebrachten Landesmünze bewenden lassen.

### Galvanotechnik.

Allgemein wird anempfohlen, um galvanische Kupferabdrücke oder Druckplatten aus Matrizen organischer Natur <sup>1)</sup> zu erhalten, entweder die Oberfläche mit Graphit oder pulverförmigem Silberniederschlag zu bestreuen oder die Leitung mit Schwefelsilber hervorzurufen. Allein diese Mittel können nur für rohe, keinen Anspruch auf Feinheit habende Arbeit verwendet werden; denn zart ausgeführte Gelatine-Reliefbilder, wie man sie jetzt zu erzeugen im Stande ist, leiden unbedingt durch das Aufstreuen der erwärmten Stoffe in ihrem Relief, geben daher nur unvollkommene Kupferabdrücke, welche später eine zeitraubende Bearbeitung erfordern. Auch sind diese Stoffe von keiner besonders vortrefflichen Leitungsfähigkeit für den galvanischen Strom und geben zur theilweisen Absonderung des Kupfers und

1) Jahresbericht 1858 p. 81; 1860 p. 132; 1862 p. 145; 1865 p. 183; 1866 p. 83; 1868 p. 139.

gewöhnlich zum Miselingen des Abdruckes Veranlassung. H. Hanisch<sup>1)</sup> empfiehlt daher den Silberniederschlag unmittelbar auf Gelatine bei Gegenwart des Sonnenlichtes zu bilden, da derselbe in Folge des Zugewesens einer organischen Substanz viel reiner herausfällt und an der Oberfläche gleichförmiger haftet, d. h. sie continuirlich bedeckt. Er wird in folgender Weise hervorgebracht: Die Gelatine-Relieffolien werden mit einem Copalfirniss an eine Glasplatte angeklebt, in einer concentrirten Tanninlösung eine Stunde liegen gelassen, um sie unempfindlicher gegen Wasser zu machen, und dann unmittelbar in ein Silberbad so lange gestellt, bis die ganze Oberfläche des Reliefs vollkommen benetzt ist. Nun fährt man über das horizontal liegende Bild mit einem rechtwinkelig gebogenen Kupferdraht, so dass die Oberfläche berührt wird und das Sonnenlicht einwirkt; es setzt sich dann das Silber in Form von kleinen Strahlenbüscheln am Kupferdrahte und als glänzender Anflug an den von dem Kupfer berührten Stellen des Bildes an. Nun zieht man die Platte möglichst wagrecht aus der Lösung, setzt sie dem Sonnenlichte aus und trocknet sie auf diese Weise. Ist dies geschehen, so entfernt man vom Relief das überschüssige Silberpulver durch Abspülen mit Wasser, wornach eine silberglänzende Schicht zurückbleibt, die den galvanischen Strom vortrefflich leitet, so dass man ganz gut Versuche mit den schwächsten Strömen anstellen kann. Das Miselingen dieser Versilberungsart kann nur den Grund haben, dass man ohne Sonnenlicht arbeitete, auf das gleichförmige Benetzen der Oberfläche durch das Silbernitrat keine Rücksicht nahm, oder den Niederschlag unmittelbar nach dem Ausfällen wegschlammte.

Zur Verzinnung der Metalle auf elektrolytischem Wege will J. E. Bingham<sup>2)</sup> (in Sheffield) das Bad auf folgende Weise bereiten: Käufliches Zinn wird in Salzsäure gelöst, aus der Lösung mittelst Kalilauge niedergeschlagen, der Niederschlag wird durch Waschen von der Säure befreit und in eine Lösung von Cyankalium und Aetzkali gebracht; wenn das Metall-oxyd vollständig gelöst worden, so wird der Lösung Kalkhydrat zugesetzt. In dem so präparirten Bade werden Zinnplatten und die zu überziehenden Artikel aufgehängt, welche beide in gewöhnlicher Weise mit der Batterie verbunden werden. Fast alle in der Technik verwendeten Metalle können in diesem Bade verzinkt werden.

G. Haseltine<sup>3)</sup> liess sich (für England) ein Patent auf ein Verfahren der Vergoldung von Eisen und Stahl auf elektrolytischem Wege ertheilen. An den positiven Pol einer Batterie wird ein Stück Gold befestigt, an den negativen ein Stück Kupfer. Beide Elektroden werden in eine Cyankaliumlösung getaucht. Nach einiger Zeit ist das Kupfer mit Gold überzogen, dasselbe wird nun entfernt und an dessen Stelle das zu vergoldende Eisen gebracht.

1) H. Hanisch, Dingl. Journ. CC p. 314; Deutsche Industriezeit. 1871 p. 257.

2) J. E. Bingham, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1871 p. 533; Dingl. Journ. CC p. 503; Polyt. Centralbl. 1871 p. 857; Polyt. Notizbl. 1871 p. 256; Deutsche Industriezeit. 1871 p. 298.

3) G. Haseltine, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1871 p. 682.

Towle<sup>1)</sup> ermittelte ein Verfahren, Metallröhren (insbesondere Bleiröhren) inwendig zu versilbern. Nach demselben wird die Röhre, welche inwendig versilbert werden soll, gerade gerichtet und auf eine unter einem Winkel von ungefähr  $20^{\circ}$  geneigte Tafel gelegt. In die Röhre wird ein silberner Stab gesteckt, welcher als Anode dient, also mit dem positiven Pol einer galvanischen Batterie verbunden wird, während man die Röhre selbst mit dem negativen Pol in Verbindung setzt. In die Röhre, welche unten verschlossen ist, giesst man sodann eine Lösung von Cyansilber in Cyankalium. Die Anode kann viel kürzer sein als die Röhre, muss aber, damit diese trotzdem ihrer ganzen Länge nach gleichmässig versilbert werde, abwechselnd vor- und rückwärts gezogen werden. Dies geschieht durch einen mit Guttapercha überzogenen Kupferdraht, welcher mit dem oberen Ende der Anode verbunden ist, und welcher auch dazu dient, dieselbe mit der Batterie in Verbindung zu setzen. Die hin und her gehende Bewegung dieses Drahtes und dadurch der Anode kann durch ein Uhrwerk oder einen anderen Mechanismus hervorgebracht werden. Andererseits muss die Röhre selbst von Zeit zu Zeit um ihre Axe gedreht werden, so dass abwechselnd ihre verschiedenen Seiten nach oben hin kommen. Damit die Anode die Mitte der Röhre einnehme und nicht mit derselben in Berührung komme, sind über ihre Enden ringförmige Scheiben von Kautschuk geschoben, zwischen denen und der Röhrenwand jedoch etwas Spielraum ist. In dieser Weise kann man Röhren von 15 Meter Länge gleichmässig im Innern versilbern. In Fig. 26 ist *A* die inwendig zu versilbernde Röhre, *B* die schräge Tafel, auf

Fig. 26.

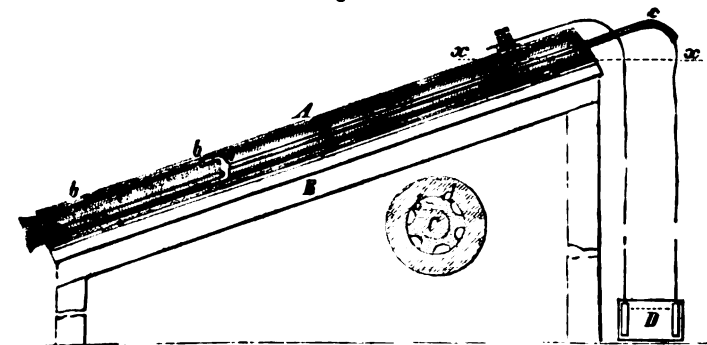


Fig. 28.

welcher sie ruht, und *C* die hier röhrenförmig angenommene, mit den Kautschukscheiben *b, b* versehene Anode, welche durch den isolirten Kupferdraht *c* mit dem positiven Pol der galvanischen Batterie *D* in Verbindung steht, während die Röhre mit dem negativen Pol verbunden ist. Fig. 27

1) Towle, Engineering 1871 May p. 369; Dingl. Journ. CC p. 49; Polyt Centralbl. 1871 p. 1162.



und 28 zeigen die Röhre etc. nach grösserem Maassstabe im Querschnitt. In Fig. 27 ist die Anode röhrenförmig und die Kautschukscheiben *b* sind nicht mit Ausschnitten versehen, gehen aber locker in der Röhre. In Fig. 28 ist die Anode massiv und die Kautschukscheiben haben an ihrem äusseren Rande Ausschnitte. In Fig. 26 ist angenommen, dass die Röhre ganz mit der Silberlösung gefüllt wird. In diesem Falle verschliesst man sie unten durch einen Kautschukpfropf *a*. Man braucht aber nicht so viel Silberlösung anzuwenden, dass die Röhre ganz davon angefüllt wird, und in diesem Falle bedient man sich der in Fig. 29 dargestellten Anordnung. Das untere Ende

Fig. 29.

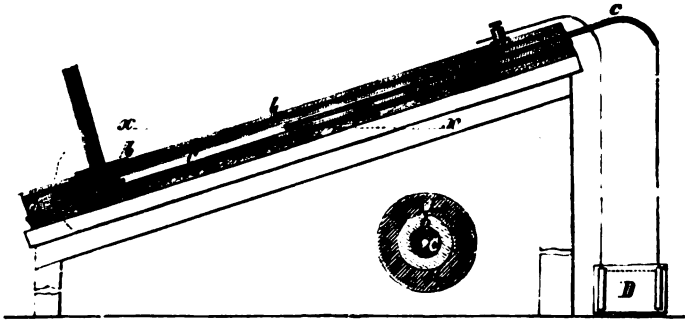


Fig. 27.

der Anode ist hier mit einem hohlen Konus *g* von Kautschuk verbunden, welcher mit trockenem Schwamm gefüllt ist. Indem man diesen Schwamm nass macht, dehnt er sich aus und bewirkt, dass das Kautschuk sich dicht an die Röhrenwand anlegt, der Konus also das Ausfliessen von Silberlösung verhindert. Von dieser nimmt man nur so viel, dass sie bis zur Linie *xx* steht; in Fig. 29 ist angenommen, dass sie durch eine Guttapercha-Röhre *d* eingegossen werde. Indem nun die Anode und mit ihr der als Pfropf wirkende Konus *g* in der Röhre hin und her gezogen wird, ist die Silberlösung genöthigt, dieser Bewegung zu folgen, so dass die Anode also beständig ganz in dieselbe eingetaucht ist. Selbstverständlich kann man dieses Verfahren auch anwenden, um Röhren mit anderen Metallen als Silber, z. B. mit Nickel zu überziehen.

### Zink.

Kast und Bräuning<sup>1)</sup> schildern das in Freiberg übliche Verfahren der Röstung blendiger Erze. Kiesige Schliege mit 15 bis 30 Proc. Zink, welche geringer bezahlt werden als solche ohne einen Zink-

1) Kast u. Bräuning, Zeitschrift für das Berg-, Hütten- u. Salinenwesen in dem preuss. Staate 1870 XVIII p. 187; Berggeist 1871 Nr. 28 p. 170; Berg- u. hüttenm. Zeit. 1871 p. 245; Polyt. Centralbl. 1871 p. 1161.

gehalt, werden im Gerstenhöfer'schen Ofen geröstet und die Röstgase in Schwefelsäurekammern geleitet, nachdem sie zuvor arsenige Säure in den Condensationskanälen abgesetzt haben. Bei 13 Proc. Schwefelgehalt wird das Röstgut in Fortschaufelungsöfen vorsichtig und ohne Sinterung, um das Schwefelzink möglichst in Zinkoxyd überzuführen, bis auf  $1\frac{1}{2}$  Proc. Schwefelgehalt abgeröstet, mit Muffelrückständen von der Zinkfabrikation und Koks-pulver in alten Rohflämmöfen bis zur Sinterung erhitzt, das dampfförmige, sich rasch oxydirende Zink in Condensationskammern geleitet und das hier abgesetzte Zinkoxyd als Zinkgrau benutzt, während man die den Flämmöfen am nächsten vorhandenen Flugstaubabsätze zur Ausziehung von Zinkvitriol auslaugt und den Rückstand in die Flämmöfen zurückgiebt. Neben den Rückständen mit bis 10 Proc. Zink erfolgt etwas silberhaltiges Blei und Speise.

Analysen von Handelszink<sup>1)</sup>. Die amerikanischen Sorten von Lehigh und New-Jersey sind sehr rein<sup>2)</sup>:

	Schlesien	Bleiberg	Lehigh	New-Jersey	La Salle
Zink	94,471	98,054	99,982	99,976	99,378
Blei	2,393	1,563	—	—	0,503
Kadmium	Spur	0,282	—	—	0,078
Eisen	0,136	0,101	0,018	0,024	0,041

Um Gegenstände von Zink mit einem glänzenden schwarzen dauerhaften Eisenüberzug zu versehen, empfiehlt C. Puscher<sup>3)</sup> (in Nürnberg) 10 Loth kupferfreien Eisenvitriol und 6 Loth Salmiak in 5 Pfd. kochendem Wasser aufzulösen und die Zinkgegenstände sofort hinein zu tauchen. Der nach 1—2 Min. auf denselben abgelagerte lockere, schwarze Niederschlag wird durch Abbürsten mit Wasser wieder entfernt. Diese erste Operation hat lediglich den Zweck, die Oberflächen der Zinkgegenstände zu reinigen. Man bringt dieselben nun abermals in das heisse Eisenbad und erhitzt sie sodann mit dem schwarzen Ueberzuge vorsichtig, ohne sie abzu-spülen über einem Kohlenbecken, bis die entweichenden Ammoniaksalzdämpfe aufhören, was in kurzer Zeit der Fall ist. Man spült nun die Gegenstände mit Wasser ab und wiederholt diese Operation noch 3—4 mal. Der hierdurch erzeugte schwarze, eingebrannte, durch Bürsten Glanz erhaltende Ueberzug haftet, nach Puscher, sehr fest auf dem Zink und schützt das-selbe, wenn es ganz damit überzogen ist, vor Oxydation.

T. P. Bruce Warren<sup>4)</sup> berichtet über die Bestimmung des Zinks auf verzinktem Eisen. Verzinktes Eisen wird in der Weise fabricirt, dass man das Eisen mit chemisch reiner Oberfläche in geschmolzenes

1) Americ. Chemist 1871 May p. 200; Berg- u. hüttenm. Zeit. 1871 p. 247.

2) Vergl. die Arbeit H. Storer's über die Verunreinigungen des käuflichen Zinks, Jahresbericht 1860 p. 155.

3) C. Puscher, Bayer. Industrie- u. Gewerbebl. 1871 p. 60; Dingl. Journ. CC p. 47; Chemic. News 1871 Nr. 597 p. 214; Fürther Gewerbezeit. 1871 p. 43, Deutsche Industrieszeit. 1871 p. 148.

4) T. P. Bruce Warren, Philos. Magas. (4) XLI p. 133; Chem. Centralbl. 1871 p. 226.

Zink taucht. Ein Theil des Zinks bildet mit dem Eisen eine dünne Schicht Legirung, weloher eine weitere Menge Zink anhaftet. Die vom überschüssigen Zink befreite Legirung kann eine bestimmte Menge Quecksilber aufnehmen, das ohne wahrnehmbare Veränderung der Legirung durch Erhitzen wieder ausgetrieben werden kann. Die Menge des auf dem Eisen haftenden Zinks lässt sich nun in folgender Weise ermitteln. Der Gegenstand (z. B. Telegraphendraht) wird gewogen, dann sorgfältig mit verdünnter Schwefelsäure gereinigt und einige (4—8) Stunden in Quecksilber getaucht, wobei man das sich bald bildende krystallinische Amalgam abwischen soll. Dann entfernt man die anhaftenden Quecksilbertheilchen, reibt den Gegenstand mit Gamsleder und wägt. Bei dieser Amalgamirung kommen auch diejenigen Stellen zum Vorschein, mit denen sich das Zink nicht verbunden hatte und von denen es sich bald abgeblättert haben würde. An diesen Stellen zeigt es nach dem Reiben nicht den Silberglanz des Amalgams. Man treibt dann das Quecksilber durch Erhitzen aus und wägt nach dem Erkalten wieder. Das noch haftende Zink scheint mit dem Eisen verbunden zu sein, da es sich nicht verflüchtigt und sich nur sehr unvollständig oxydirt, wenn es an der Luft einige Zeit zu Rothglut erhitzt wird, worauf man es durch Amalgamiren wieder sichtbar machen kann; nur durch gleichzeitige Oxydation des Eisens lässt sich dieses Zink entfernen. Im Mittel mehrerer Versuche wurden 11 Thle. Quecksilber von 7 Thln. des legirten Zinks aufgenommen, wobei die Einzelbestimmung um nicht mehr als 0,025 von 11 Thln. Quecksilber vom Mittel abwich. Mit Hülfe dieser Zahlen lässt sich die Menge des legirten Zinks berechnen.

### Blei.

Kast und Bräuning<sup>1)</sup> beschreiben das in Freiberg übliche Verfahren der Röstung der bleiischen Erze in Fortschaufelungsöfen. Wir verweisen auf die Abhandlung.

R. Spence<sup>2)</sup> behandelt blendehaltigen Bleiglanz auf nassem Wege auf folgende Weise: Das gepulverte und durch ein Sieb mit 60 Löchern pro Linearzoll geschlagene Erz wird mit starker Salzsäure von 1,21 spec. Gew. zu einem dicken Brei angemacht und etwa eine Woche bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen, wobei ohne Veränderung des Schwefelzinks sich Chlorblei bildet. Durch allmähliches Hinzufügen von siedendem Wasser zieht man das Chlorblei aus, welches dann beim Erkalten der Lösung auskrystallisirt. Die erhitzte Mutterlauge dient zum Auflösen neuer Mengen Chlorblei. Während das Schwefelzink auf Zink benutzt wird,

1) Kast u. Bräuning, Zeitschrift für das Berg-, Hütten- u. Salinenwesen in d. preuss. Staate 1870 XVIII p. 185; Berggeist 1871 Nr. 28 p. 170; 35 p. 217; Berg- u. hüttenm. Zeit. 1871 p. 244; Polyt. Centralbl. 1871 p. 1159.

2) R. Spence, Berg- u. hüttenm. Zeit. 1871 p. 248; Polyt. Centralbl. 1871 p. 1116.

dient das Blei zur Darstellung von Bleioxychlorid oder von metallischem Blei. Die Menge der anzuwendenden Salzsäure richtet sich nach dem Bleiglanzgehalt; enthält das Erz z. B. 10 Proc. von letzterem, so wendet man 25 Proc. Säure vom Erz an.

A. B. Clark<sup>1)</sup> prüfte Storer's Verfahren der Prüfung des Bleiglanzes<sup>2)</sup> und fand, dass Salzsäure bei Gegenwart von Zink auf Bleiglanz allerdings lebhaft einwirkt, dass aber in dem ausgeschiedenen Blei namhafte Mengen von unzersetztem Bleiglanz enthalten seien. (Wir dagegen fanden, dass Storer's Methode äusserst genaue Resultate giebt, wenn man die Digestion selbstverständlich fortsetzt, bis aller Bleiglanz zersetzt ist. D. Red.)

Nach J. Percy<sup>3)</sup> wenden die Chinesen folgendes Verfahren der Bleiglättereduktion an: Die Glätte wird in Stücken von etwa 1 Kubikzoll in einem Tiegel, welcher in einem kleinen Ofen mit Unterwind in Holzkohlen steht, erhitzt, dann Schwefel eingemengt, wobei sich unter Entwicklung von schwefliger Säure und ohne Entstehung von schwefelsaurem Bleioxyd Blei reducirt. Dieses wird mittelst eines kleinen Tiegels ausgeschöpft und in Formen zu Stücken von 1—2 Pfd. Gewicht vergossen. Das Blei ist völlig weich und enthält nur eine Spur Silber und Gold.

W. Hampe<sup>4)</sup> (in Clausthal) lieferte eine Arbeit über die Analyse und die Zusammensetzung der Oberharzer Bleie. Diese höchst beachtenswerthe Abhandlung umfasst:

A. Methode der Analyse für raffinirte und Werkbleie. Man nimmt zur Analyse von ersteren 400, von letzteren 200 Grm. Bei einem Durchschnittsgehalte der raffinirten Bleie von 99,98 Proc. Blei liefert die Menge von 400 Grm. die zu bestimmenden fremden Metalle in Niederschlägen von durchschnittlich 0,02 Grm. Gewicht. Da nun bei sorgfältigen Doppelwägungen auf feinen chemischen Waagen Fehler von 0,0001—0,0002 Grm. vorkommen, so beschränkt sich die hieraus erwachsende Unrichtigkeit in der Bestimmung der einzelnen Metalle auf  $\frac{1}{100}$ — $\frac{1}{200}$  der gefundenen Menge oder es macht sich der durch fehlerhafte Wägungen entstehende Irrthum bei Anwendung von 400 Grm. erst in der fünften, bei Benutzung von 200 Grm. erst in der vierten Decimalstelle bemerklich. (Folgt das Analysirverfahren für Handels- und Werkblei und die Nachweisung, dass das maassanalytische Verfahren zur Bleianalyse von Fresenius<sup>5)</sup> zwar zuverlässige Resultate giebt, aber doch keine grössere Sicherheit gewähren dürfte, als die gewichtsanalytischen Bestimmungen.)

B. Zusammensetzung der Oberharzer Bleie. Die Analyse älterer und

1) A. B. Clark, Wittstein's Vierteljahrsschrift 1871 XX p. 291; Chem. Centralbl. 1871 p. 326.

2) Jahresbericht 1870 p. 148.

3) Berg- u. hüttenm. Zeit. 1871 p. 248.

4) W. Hampe, Zeitschrift für das Berg-, Hütten- u. Salinenwesen in dem preuss. Staate 1870 XVIII p. 195; Berggeist 1871 Nr. 18 p. 105; 20 p. 119; Berg- u. hüttenm. Zeit. 1871 p. 144 u. 145; Polyt. Centralbl. 1871 p. 637; Chem. Centralbl. 1871 p. 280.

5) Jahresbericht 1869 p. 146.

neuerer Bleie lässt einerseits die Fortschritte erkennen, welche die Hütten-technik bezüglich der Reinheit ihrer Produkte gemacht hat und gewährt andererseits Aufschlüsse über manche chemische Vorgänge bei den einzelnen Hüttenprocessen. 1) Werkbleie. Die mitgetheilten analytischen Belege über die Zusammensetzung von Oberharzer Werkbleien aus verschiedenen Perioden (s. nebenstehende Analysen) lassen Nachstehendes erkennen: a) die neuerdings producirtten Bleie enthalten mehr Kupfer, als die früheren in Folge des Zuschlages von Unterharzer Kupferschlacken mit 1,25 Proc. Kupfer statt des Granulireisens, da durch das Pattinsoniren der Kupfergehalt nicht völlig beseitigt wird. Seit Einführung der Entsilberung des Werkbleies durch Zink wird durch letzteres das Kupfer noch vor dem Silber bis auf ein Minimum weggenommen und sehr kupferarmes Blei erzeugt. b) Das jetzige Blei enthält weniger Antimon als das frühere, was seinen Grund darin hat, dass die antimonhaltigen Produkte vom Abtreiben (Abstrich) nicht mehr, wie sonst, in's Erzschnmelzen zurückgehen, sondern für sich auf Hartblei verschmolzen werden. c) Seit Benutzung der Unterharzer Schlacken finden sich neben einem höheren Nickelgehalt auch kleine Mengen Kobalt im Blei. Ein grosser Theil des Nickels und fast alles Kobalt des Werkbleies gehen beim Einschnmelzen in die Schlicker. d) Während ältere Werkbleie höchstens 0,001 Proc. Wismuth enthalten, so findet sich in neueren 4—7 mal so viel davon, und hat dieses Metall seine Quelle in den Unterharzer Kupferschlacken. Da letztere in Lautenthal in grösserer Menge zugeschlagen werden, als zu Clausthal und Altenau, so ist das Blei von ersterer Hütte auch wismuth- und kupferreicher. Die Kupferschlacke enthält etwa 0,0035 Proc. Wismuth. 2) Das Frischblei aus früherer Zeit war reich an Kupfer (0,06 Proc.) und Antimon (0,134 Proc.), indem ersteres bekanntlich sich fast gleichmässig mit dem Blei oxydirt und nur die Anreicherung in dem schwefelhaltigen Abstrich eine kleine Abnahme im Kupfergehalte der Glätte zur Folge hat. 3) Das Pattinsonblei enthielt mit und ohne Zuschlag von Unterharzer Kupferschlacken resp. 0,0386 und 0,015 Proc. Kupfer, in letzterem Falle ausserdem 0,010 Antimon, 0,0006 Wismuth, 0,004 Eisen, 0,001 Zink und 0,001 Nickel und war viel reiner als das Frischblei. Es enthielt nur noch  $\frac{1}{13}$  des Antimons und  $\frac{1}{4}$  des Kupfers von letzterem, bei Zusatz von Unterharzer Schlacken  $\frac{1}{2}$  des Kupfers. 4) Das jetzige raffinirte Blei vom Zinkentsilberungsprocess, verbunden mit der Raffination des Bleies durch überhitzten Wasserdampf<sup>1)</sup> und Polen bei Luftzutritt (Nr. 1 und 2 der nebenstehenden Analysen), enthält nur noch  $\frac{1}{42}$  von dem Kupfergehalte des Frischbleies und  $\frac{1}{10}$  von demjenigen des Pattinsonbleies, der Antimon-gehalt resp.  $\frac{1}{24}$  und  $\frac{1}{2}$ . Nur Wismuth ist in grösserer Menge darin vorhanden (zu Clausthal 0,0045, zu Lautenthal 0,0075 Proc.), indem dieses Metall vom Zink nicht aufgenommen wird. Seine Menge ist jedoch so gering, dass sie bei der Bleiweissbereitung oder der Herstellung von Krystallglas nicht schadet. Grössere Mengen Wismuth, z. B. 0,118 und 0,352 Proc.

1) Jahresbericht 1869 p. 148.

## Analysen von Handelsbleien.

Nummer	Cu	Sb	Fe	Zn	Ag	Bi	Ni	Cd
1	0,001413	0,005698	0,002289	0,000834	0,00046	0,005487	0,00068	—
2	0,002032	0,003335	0,001229	0,000776	0,000781	0,003650	0,000707	—
3	0,0021	0,0052	0,00250	0,0032	Spur	nicht bestimmt	nicht bestimmt	nicht bestimmt
4	0,0013	0,0032	0,0080	0,0080	0,0015	"	"	"
5	0,0014	0,0037	0,0016	0,0016	0,0008	"	"	"
6	0,0019	0,0018	0,0013	0,0014	0,0025	"	"	"
7	0,006	0,002	0,004	0,003	0,0009	"	"	"
8	0,0034	0,0046	0,0012	0,007	0,0035	"	"	"
9	0,0526	0,0074	0,0015	0,0018	0,004	"	"	"
10	0,0094	0,0021	0,0016	0,001	0,00075	"	"	"
11	0,02360	0,0058	0,0021	0,0018	0,001	"	"	"
12	0,0758	0,0032	0,0022	0,0032	0,002	"	"	"
13	0,0023	0,0031	0,0017	0,0026	0,0005	—	Spur	—
14	0,0034	0,0081	0,0013	0,0009	0,0023	—	—	—
15	0,0383	0,0050	0,0024	0,0018	0,0025	Spur	—	—
16	0,007	0,003	0,005	0,003	0,0006	—	Spur	—
17	0,0051	0,0045	0,002	—	—	—	0,001	—
18	0,00268	0,00924	0,00121	—	0,00275	—	—	0,00083
19	0,0501	0,0021	0,0008	—	0,0044	0,002	—	—
20	0,00243	0,00188	0,0009	—	—	—	0,00075	—
21	0,00057	0,00133	0,00124	0,00008	0,0004	0,01041	Spur	—
22	0,00553	0,00190	0,02639	0,00129	Spur	0,00385	—	—
23	0,001872	0,002485	0,000664	—	0,001005	0,003655	0,000922	—

im raffinierten Blei von Julius- und Sophienhütte am Unterharz, ertheilen dem Blei einen hackig-krystallinischen Bruch und eine erhebliche Erniedrigung des Schmelzpunktes. Bei obigen Verwendungen ist auch der kleine Antimongehalt von 0,005 Proc. nicht schädlich, desgleichen macht derselbe das Blei nicht härter. Wie synthetische Versuche gezeigt haben, wirkt ein Kupfergehalt von 0,001413 Proc. weder bei der Krystallglasbereitung, noch bei der Bleiweissdarstellung färbend. Ein gewisser Kupferoxydulgehalt vermag dem Bleiweiss einen Stich in's Rothe zu geben; so wurde derselbe z. B. an einem Osterröder Bleiweiss beobachtet, welches 0,0058 Proc. Kupfer in der Form von Kupferoxydul und 0,0500 Proc. in Form von basisch kohlen-saurem Kupferoxyd enthielt. Das zur Darstellung dieses Bleiweisses angewandte Blei enthielt 0,0584 Proc. Kupfer und 0,003 Proc. Silber. Nach Baker<sup>1)</sup> soll ein geringer Silbergehalt, z. B. schon 0,00449 Proc., eine röthliche Färbung hervorbringen. Eine grünliche Färbung des Bleiweisses durch Bildung von basischem Kupferoxydsalz kann, wie Untersuchungen ergeben haben, durch einen Kupfergehalt des Bleies von 0,0014 Proc. nicht herbeigeführt werden. Wol mit Unrecht wird einem Eisengehalte eine Rosafärbung des Bleiweisses zugeschrieben; es scheinen noch andere nicht genau festgestellte Vorgänge eine Rosafärbung des Bleiweisses zu veranlassen. Bouhy schreibt die auf einem Bleiweiss aus Engiser Blei beobachtete röthliche Färbung, was nicht recht verständlich ist, einer beginnenden Oxydation zu.

1) Raffin. Harzblei von Lautenthal 1870. Nach Schollmeyer. 2) Desgl. von Altenau 1870, nach Schollmeyer und Fraatz. 3) Von Villach 1868, nach Michaelis. 4) Von Tarnowitz, vor Einführung der Zinkentsilberung 1868, n. Dems. 5) Bleiberg in Belgien, beste Sorte, vor Einführung der Zinkentsilberung 1868, n. Dems. 6) Georg Gnesche Erben, Paulshütte bei Kattowitz in Schlesien, vor Einführung der Zinkentsilberung 1868, nach Dems. 7) Burgfeyer Hütte, entzinktes Armblei, 1868, n. Dems. 8) Wwe. Blackett & Co., 1868, n. Dems. 9) Joster Blackett & Wilson, 1868, n. Dems. 10) Enthoven u. Sons, 1868, n. Dems. 11) Common Lead Co., beste Sorte, 1868, n. Dems. 12) Pontifex & Wood, ausgesuchte Waare, 1868, n. Dems. 13) Mechernich, 1868, n. Dems. 14) Pirath u. Jung, 1868, n. Dems. 15) Stolberg, Eschweiler doppelt raff., 1868, n. Dems. 16) Herbst & Co. in der Eifel, n. Dems. 17) Herbst & Co., 1869. 18) Pirath u. Jung, 1869. 19) Stolberg, Eschweiler Gesellschaft, 1867. 20) Mechernich, 1869. 21) Real Co. Asturiana de minas, Rentaria refinado R. C. A. super., 1868. 22) Fadó & Co., Braubach, 1869. 23) Stolberg, Eschweiler Gesellschaft, 1870. Die Analysen Nr. 1—16 sind im Claus-thaler Laboratorium, Nr. 17—23 im Fresenius'sohen Laboratorium<sup>2)</sup> ausgeführt worden.

Wie die vorstehenden Analysen zeigen, ist nur Nr. 21 ärmer an Kupfer und Antimon, als die Harzbleie Nr. 1 und 2; Nr. 4, 6, 8 und 23 besitzen einen fast gleichen Kupfergehalt und etwas geringeren Antimongehalt, die

<sup>1)</sup> Jahresbericht 1870 p. 303 (vgl. Jahresbericht 1864 p. 136; 1865 p. 278).

<sup>2)</sup> Jahresbericht 1869 p. 147; 1870 p. 147.

übrigen, namentlich die viel gerühmten englischen Bleie, sind unreiner. Dabei ist jedoch in Rücksicht zu ziehen, dass die angeführten Analysen fremder Bleie sich auf Produkte aus verschiedenen Jahren beziehen und neuerdings reiner geworden sein können.

*Analysen von jetzigen Oberharzer Werkbleien.* Die mit a bezeichneten Analysen beziehen sich auf rohes, die mit b signirten auf das entschlickerte Werkblei:

	Clausthaler Hütte		Lautenthaler Hütte		Altenauer Hütte
	a	b	a	b	
Pb	98,9294	99,0239	98,9648	99,1883	98,8378
Cu	0,1862	0,1096	0,2838	0,0907	0,2399
Sb	0,7203	0,7066	0,5743	0,5554	0,7685
As	0,0064	0,0053	0,0074	0,0032	0,0009
Bi	0,0048	0,0050	0,0082	0,0083	0,0039
Ag	0,1412	0,1420	0,1431	0,1440	0,1400
Fe	0,0064	0,0042	0,0089	0,0048	0,0035
Zn	0,0028	0,0017	0,0024	0,0015	0,0025
Ni	0,0023	0,0017	0,0068	0,0038	0,0028
Co	0,00016	Spur	0,00035	Spur	0,00019
Cd	Spur	—	Spur	—	Spur

J. Mitteregger<sup>1)</sup> analysirte Bleiberger oder Kärnthner Blei mit folgendem Ergebniss:

Blei . . . .	99,3003
Kupfer . . .	0,0086
Wismuth . .	0,0040
Antimon . .	0,0025
Arsen . . .	0,0005
Eisen . . .	0,0028
Zink . . . .	0,6865

Mit Ausnahme des grossen Zinkgehaltes hat dieses Blei im rohen Zustande nicht mehr fremde Metalle als die bestraffinirten Harzer und rheinländischen Bleisorten.

A. L. Bauer<sup>2)</sup> (in Wien) hat einige Bleilegirungen untersucht. Mischt man mit 2 Th. geschmolzenem Blei 1 Th. Quecksilber und behandelt das Amalgam mit Essigsäure, so erhält man  $Hg_3Pb_2$  (gef. 40,91 und 40,82 Proc. Pb und 59,04 und 59,20 Hg; ber. 40,82 Pb und 59,17 Hg) als feste, weisse, krystallinische Substanz, die an der Luft stellenweise bläulichgelb wird. Dichte bei 17° gef. 12,49, ber. 12,61. — Nahezu gleiche Theile Blei und Palladium schmelzen unter Feuerscheinung schnell zu einer,

1) J. Mitteregger, Zeitschrift des berg- u. hüttenm. Vereins für Kärnten 1871 Nr. 7; Berg- u. hüttenm. Zeit. 1871 p. 292; Polyt. Centralbl. 1871 p. 1186.

2) A. L. Bauer, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1871 p. 450; Dingl. Journ. CC p. 286 u. 287; Chem. Centralbl. 1871 p. 419; Chemic. N 1871 Nr. 602 p. 274.



nach dem Erkalten krystallinischen, spröden, grauweißen Masse zusammen, die jedoch von Essigsäure stark angegriffen wird; der ungelöste Rückstand entsprach  $\text{Pd}_3 \text{ Pb}$  (gefunden 60,11—61,06 Pd und 39,08—40,07 Pb; berechnet 60,79 Pd und 39,20 Pb). Dichte gefunden 11,255, berechnet 11,65. Als negative Elektrode nimmt die Legirung keinen Wasserstoff auf. — Auch mit Gold und mit Silber bildet das Blei Legirungen, aus denen jedoch die Essigsäure das Blei fast vollständig auszieht.

Die Bleiröhren mit Zinnmantel<sup>1)</sup> werden seit einiger Zeit nach Haines' Patent in England von Walker, Campbell & Co. in Liverpool, Bridgewater-Street 59 und 61, und zwar ausschliesslich von dieser Firma, hergestellt<sup>2)</sup>. Das hier angewendete Verfahren besteht darin, dass zuerst ein hohler Bleicylinder um einen Kern gegossen wird, der nach genügender Abkühlung des Bleies durch einen kleinern ersetzt wird, um welchen letztern das Zinn gegossen wird; die Temperatur beider Metalle muss dabei eine genau bestimmte sein, damit sich dieselben an der Berührungsfläche genau verbinden. Der so erhaltene Hohlcylinder wird dann in einer hydraulischen Röhrenpresse auf den gewünschten Durchmesser und die gewünschte Stärke ausgezogen. Versuche, die mit solchen Zinnbleiröhren in den Werkstätten der Liverpooler Wasserwerke angestellt wurden, ergaben folgende Resultate:

	Lichte Weite pro Yard à 0,914 m.	Gewicht	Wand- dicke	Durchschnittliche Bruchfestigkeit	Cohäsions- festigkeit
Gewöhnliches Bleirohr	1/2''	7 Pfd.	0,220''	2470 Pfd.	2806 Pfd.
Haines' Zinn- bleirohr	1/2''	23/4 "	0,110''	2678 "	6086 "
Gewöhnliches Bleirohr	3/4''	11 "	0,240''	1941 "	3328 "
Haines' Zinn- bleirohr	3/4''	41/4 "	0,110''	2117 "	7217 "
Gewöhnliches Bleirohr	1''	12 "	0,220''	1050 "	2386 "
Haines' Zinn- bleirohr	1''	51/2 "	0,120''	1474 "	6141 "

Die durchschnittliche Cohäsionsfestigkeit betrug demnach für die gewöhnlichen Bleiröhren 2840, für die Zinnbleiröhren dagegen 6481 Pfd.

### Nickel und Kobalt.

Von dem Wunsche geleitet, das Vernickeln, dem man in neuester Zeit<sup>3)</sup> viel Aufmerksamkeit zuwendet, zu einer so einfachen Operation ge-

1) Jahresbericht 1867 p. 148; 1870 p. 150 und 151.

2) Deutsche Industriezeit. 1871 p. 258, 287; Kurhess. Blätter 1871 p. 51.

3) Jahresbericht 1870 p. 133.

macht zu sehen, wie es das Verzinnen durch Ansieden ist, stellte Fr. Stolba<sup>1)</sup> (in Prag) einige Versuche an, welche sogleich zu dem gewünschten Ziele führten. Den Ausgangspunkt derselben bildete die Ansicht, dass das Vernickeln durch Einwirkung von Zink auf Nickelsalze bei Gegenwart von Chlorzink und dem zu vernickelnden Metall gelingen dürfte, und dies ist in der That der Fall. Die Methode, wie Stolba sie im Lauf eines halben Jahres ausgearbeitet hat, erfordert: 1) Ein passendes Gefäss. Man kann ebenso gut Metall- wie Porcellangefässe verwenden. Letztere stehen ersteren schon wegen der Zerbrechlichkeit, dann wegen der schlechten Wärmeleitungsfähigkeit entschieden nach. Stolba stellte seine meisten Versuche mit Kupferkesseln an, die gleichzeitig schön vernickelt wurden. 2) Ein passendes Nickelsalz. Stolba wendete bei seinen Versuchen mit gleich günstigem Erfolg das Chlorid, Sulfat und das Kaliumnickelsulfat an. Das betreffende Nickelsalz braucht nicht chemisch rein zu sein, doch darf es keine durch Zink fällbaren Metalle enthalten, sonst müssen diese durch Kochen der Nickelsalzlösung mit Zink ausgefällt werden. 3) Eine Lösung von Chlorzink, erhalten durch Einwirkung von concentrirter Salzsäure (wozu die gewöhnliche rohe vollkommen ausreicht) auf metallisches Zink, am besten Zinkblech. Man lässt die Lösung auf dem metallischen Zink in einem grossen Gefässe bei Luftzutritt bis zum Gebrauch stehen, und filtrirt vor dem Versuche einen entsprechenden Antheil der abgegossenen Lösung ab. 4) Zinkblechabschnittel oder auch Zinkdraht, und Zinkpulver. 5) Reine Salzsäure. Die zu vernickelnden Gegenstände können von Schmiedeeisen, Gusseisen, Stahl, Kupfer, Messing, Zink und Blei sein. Ihre Grösse muss gestatten, dass sie von der Vernickelungsflüssigkeit vollkommen bedeckt werden, und ihre Oberfläche muss vollkommen frei von Fett und Oxyd sein. Man putzt dieselben mit einer geeigneten Masse, und insbesondere müssen eiserne Gegenstände, falls sie Glühspan enthalten, durch Behandeln mit verdünnter Salzsäure und nachheriges Putzen davon sorgfältig befreit werden. Bei Anwendung geräumiger Gefässe kann man eine grosse Anzahl von Gegenständen auf einmal vernickeln, auch kann man verschiedene Metalle, wie Eisen und Kupfer, gleichzeitig vernickeln. Man verfährt in folgender Weise: Man bringt in das blanke Metallgefäss eine genügende Menge der concentrirten Chlorzinklösung und das gleiche bis doppelte Volum Flusswasser. Man erhitzt nun zum Kochen und fügt tropfenweise soviel Salzsäure hinzu, bis der durch Verdünnen der Chlorzinklösung mit Wasser entstandene Niederschlag verschwunden ist, worauf man etwa eine Messerspitze Zinkpulver hinzubringt, welcher Zusatz im Lauf einiger Minuten ein Verzinken des Metalls, so weit es von der Flüssigkeit berührt wird, zur Folge hat. Nun bringt man so viel Nickelsalz (fest oder in Lösung) dazu, dass die Flüssigkeit deutlich grün gefärbt erscheint, legt die zu vernickelnden Gegenstände und mit diesen kleine Zinkblechabschnittel oder auch Zinkdrahtstücke der Art ein, dass beim Kochen hinreichend viel

1) Fr. Stolba, Dingl. Journ. CCH p. 145 u. 148; Chem. Centralbl. 1871 p. 537; Polyt. Notisbl. 1871 p. 260; Polyt. Centralbl. 1871 p. 1163; Deutsche Industriezeit. 1871 p. 344.

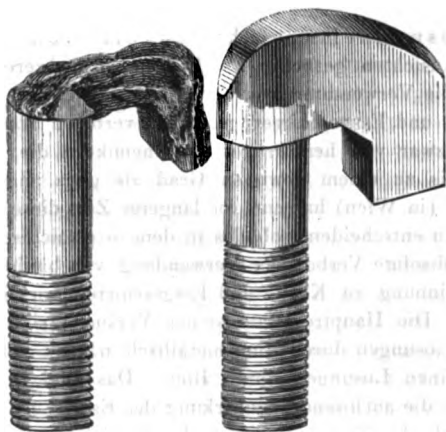
Berührungspunkte geboten werden, und erhält im Kochen. Das Nickel schlägt sich bald nieder, und im Verlauf von circa 15 Minuten findet man bei richtiger Arbeit sämmtliche Gegenstände vollkommen vernickelt. Sollten einzelne Stellen noch nicht vernickelt erscheinen, so muss man das Kochen länger fortsetzen, auch wol frische Zinkstückchen, oder wenn die Lösung wenig gefärbt erscheint, frisches Nickelsalz zufügen. Es ist wesentlich, wenn die Nickelschicht recht glänzend erscheinen soll, dass die Flüssigkeit beim Kochen weder trüb (von basischem Zinksalz) noch auch sauer (durch freie Salzsäure) sei, welche Bedingung bei einiger Vorsicht leicht zu erreichen ist. Enthält die Flüssigkeit freie Säure, so erscheint der Nickelüberzug matt, manchmal auch schwärzlich. Bei guter Beschaffenheit der Vernickelungsflüssigkeit ist die Nickelschicht auf polirter Oberfläche von grossem Glanz, auf matter Oberfläche wieder matt. Die gehörig vernickelten Gegenstände müssen mit Wasser gut gewaschen und hierauf mit Schlammkreide gepulvt werden; sie haben alsdann ein sehr hübsches Ansehen. Die Farbe ist jene des polirten Stahles mit einem starken Stich in's Gelbliche, und die Nickelschicht haftet so fest, dass sie bei Anwendung mechanischer Mittel (wie durch Reiben mit scharfem Sand) nur sehr langsam abgerieben werden kann. Als Stolba derart vernickelte Münzen beim Goldarbeiter gleichmässig auswalzen liess, erschienen sie noch bei dreifacher Vergrösserung der Oberfläche gut vernickelt, ohne dass sich die kleinste Menge Nickel abgelöst hatte; erst bei der vierfachen Vergrösserung trat ein Stich in's Rothe ein. Um auch einige Erfahrungen über die Abnutzung der so fest haftenden Nickelschicht zu machen, trug Stolba eine Anzahl gut vernickelter Kupfermünzen Monate lang gemeinschaftlich bei sich und konnte so constatiren, dass dieselben erst nach wochenlanger Reibung an den hervorragenden Theilen durchgerieben worden waren, dass aber die Farbe, der Glanz etc. der anderen Theile nicht gelitten hatte. Als einige in dieser Art vernickelte Gegenstände von Kupfer wochenlang der Laboratorium-Atmosphäre ausgesetzt wurden, war die Einwirkung kaum zu bemerken, während die anderen Kupfergegenstände stark angegriffen worden waren. — Erwähnung verdient noch, dass dieselbe Flüssigkeit, namentlich bei Anwendung von Chlornickel, wiederholt zum Vernickeln gebraucht werden kann, dass man ferner durch Vernickeln von Kupferblech Gegenstände erhält, an denen man die Haupteigenschaften des Nickels leicht nachweisen kann. (Auch über das Verkobalten durch Ansieden stellte Fr. Stolba Versuche an.) Wenn man gerade so verfährt wie für das Vernickeln angegeben wurde, mit dem Unterschiede jedoch, dass man ein Kobaltsalz anwendet, so erhält man ebenso leicht auf den betreffenden Metallen einen Niederschlag von Kobalt. Dieser unterscheidet sich jedoch von der Nickelschicht auf den ersten Blick, indem er stahlfarbig ist, keinen solchen Glanz besitzt wie die Nickelschicht und leichter anläuft. Er haftet zwar auf den betreffenden Gegenständen ebenso fest wie das Nickel, ist aber von diesem schon wegen des hohen Preises der Kobaltsalze in entschiedenem Nachtheil. Uebrigens beeinflussen kleinere Mengen von den Nickelsalzen beigemengten Kobaltsalzen die Schönheit der abgesetzten Nickelschicht nicht.

Um Eisen, Stahl etc. mit Nickel oder Kobalt zu überziehen, soll man nach E. D. Nagel<sup>1)</sup> (in Hamburg) folgendes Verfahren anwenden. Für das Vernickeln wird ein Doppelsalz, das durch Krystallisiren von 400 Gewichtstheilen reinem schwefelsaurem Nickeloxydul mit 200 Theilen reinem Ammoniak dargestellt ist, in 6000 Theilen destillirtem Wasser gelöst und dazu 1200 Theile Ammoniakflüssigkeit von 0,909 spec. Gewicht zugesetzt. Bei der Niederschlagung, die mittelst eines gewöhnlichen galvanischen Stromes unter Anwendung von Platin als positiver Pol erfolgt, wird die Lösung auf etwa 550° C. erhitzt. Für das Ueberziehen mit Kobalt dient ein Doppelsalz, das aus 138 Theilen reinem schwefelsaurem Kobaltoxydul und 69 Theilen reinem Ammoniak hergestellt ist und dessen Lösung in 1100 Theilen destillirtem Wasser mit 120 Theilen Ammoniakflüssigkeit von 0,909 specifischem Gewicht versetzt wird. Das Niederschlagen erfolgt wie beim Vernickeln.

L. A. Scofield<sup>2)</sup> (Oberingenieur der Londona, eines Dampfers der C. H. Mallory's Linie zwischen New-York und New-Orleans) veröffentlicht ein interessantes Beispiel für die Zweckmässigkeit der Nickelplattirung bei Schraubenbolzen, welche in der Luftpumpe der Schiffsdampfmaschine zur Befestigung des Ventilsitzes dienen, und hierbei der

Fig. 30.

Fig. 31.



Wirkung von Dampf und Einspritzwasser, sowie nebenbei galvanischen Einflüssen ausgesetzt waren. Diese Bolzen waren früher ausserordentlich dem Zerfressen unterworfen, so dass die Köpfe derselben nach dreimaliger Hin- und Rückfahrt die Gestalt der Fig. 30 der bezüglichen Abbildungen zeigten.

1) E. D. Nagel, Deutsche Industriezeit. 1871 p. 348.

2) L. A. Scofield, Scientif. American 1870 July p. 218; Dingl. Journ. CXIC p. 78; Polyt. Centralbl. 1870 p. 1554; Deutsche Industriezeit. 1870 p. 513.

Um sie dauerhafter zu machen, wurde sodann Metall zu deren Anfertigung verwendet; allein dasselbe erwies sich nicht hinreichend stark. Schliesslich wurde Nickelplattirung in Anwendung gebracht und zwar mit vollkommenem Erfolge. Fig. 31 zeigt das Aussehen der Bolzen nach 8 Monaten; die Köpfe derselben sind etwas matt geworden, aber dieser Ueberzug ist ausserordentlich dünn, und durchdringt nirgends die Nickelplattirung. Es besteht somit kein Zweifel, dass die Nickelplattirung für solche Fälle völligen Schutz gewährt. Die beiden Bolzen (Fig. 30 und 31) waren in nur 8 Zoll Entfernung von einander gleichzeitig und für gleiche Dauer in demselben Ventilkasten angebracht gewesen.

C. Morfit<sup>1)</sup> (in Baltimore) liess sich (für England) ein Patent ertheilen auf die Herstellung einer Legirung von 33 Theilen Nickel und 67 Theilen Kupfer! (Es ist absolut unverständlich, wie man die Herstellung einer altbekannten Legirung zum Gegenstand eines Patentes machen kann, und unerklärlich, wie die Redaktion der Berichte der deutschen chem. Gesellschaft in Berlin derartigen Referaten ihrer englischen Reporter die Spalten ihrer Berichte öffnen kann! D. Red.)

### Zinn.

Ueber Gesundheitsgefährlichkeit von bleihaltigem Zinn sind die Ansichten getheilt<sup>2)</sup>. Während in mehreren Staaten, z. B. in Oesterreich, die Verwendung von bleihaltigem Zinn und bleihaltiger Verzinnung zu Koch- und Essgeschirren gesetzlich verboten ist, wird von mehreren Seiten und zwar von hervorragenden Chemikern die Vermischung von Zinn mit Blei bis zu einem gewissen Grad als ganz ungefährlich erklärt. A. Pleischl<sup>3)</sup> (in Wien) hat nun vor längerer Zeit diese Frage eingehend untersucht, um zu entscheiden, ob das in dem österreichischen Strafgesetze ausgesprochene absolute Verbot der Verwendung von bleihaltigem Zinn und bleihaltiger Verzinnung zu Koch- und Essgeschirren wirklich gerechtfertigt sei oder nicht. Die Hauptresultate seiner Versuche sind folgende. Blei wird aus seinen Lösungen durch Zinn metallisch nicht gefällt, wohl aber das Zinn aus seinen Lösungen durch Blei. Das Blei in Legirungen mit Zinn wird gegen die auflösende Einwirkung der Essigsäure, selbst der sehr verdünnten, durch das Zinn nicht geschützt, vielmehr werden auch durch sehr verdünnte Essigsäure bei jedem Verhältnisse zwischen Zinn und Blei stets beide Metalle schon bei gewöhnlicher Temperatur gelöst; in der Regel wird bei grösserm Bleigehalt der Legirung auch mehr Blei aufgelöst. Es verlor

1) C. Morfit, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1871 p. 361 (daraus Polyt. Centralbl. 1871 p. 658; Deutsche Industriezeit. 1871 p. 178).

2) Jahresbericht 1865 p. 209.

3) A. Pleischl, Nach den Verhandl. des niederösterreich. Gewerbevereins durch Deutsche Industriezeit. 1871 p. 85.

nämlich durch 24stündige Einwirkung reiner Essigsäure von 1,010 spec. Gewicht

sächsisches Zinn	9,8 Proc.
böhmisches Zinn	11,5 "
97 Zinn, 3 Blei	12,6 "
95 " 5 "	16,0 "
90 " 10 "	10,5 "
85 " 15 "	17,0 "
75 " 25 "	17,0 "

In den drei ersten Fällen war die Behandlung 4 Mal, in den übrigen 3 Mal wiederholt worden. — Die durch 24 Stunden in zinnernen Gefäßen von verschiedenen Legirungen bei Einwirkung von verdünnter Essigsäure erlittenen Gewichtsverluste waren folgende:

Verlust im Mittel von 9 Versuchen	
Ostindisches Zinn	0,89 Proc.
Sächsisches "	0,94 "
Böhmisches "	1,28 "
99 Zinn, 1 Blei	1,06 "
98 " 2 "	1,177 "
97 " 3 "	1,283 "
90 " 10 "	1,255 "
80 " 20 "	1,222 "
70 " 30 "	1,39 "

### Arsen.

In ihren „Mittheilungen über die Freiburger Hüttenprocesse“ geben Kast und Bräuning<sup>1)</sup> Notizen über die in Freiberg übliche Fabrication der Arsenikalien.  $\alpha$ ) Realgarfabrikation aus Arsen- und Schwefelkies enthaltenden Erzen und dem Schwefelarsen von der Schwefelsäurefällung. Die gattirten Schliege mit 15 Proc. Arsen und 26—28 Proc. Schwefel werden in Oefen mit 12 Röhren, jede mit 60 Pfd. Erz alle 12 Stunden beschießt. Die Rückstände vom sublimirten Schwefelarsen mit etwa  $\frac{1}{2}$  Proc. Arsen und 23—24 Proc. Schwefel werden wie kiesige Erze in Schüttöfen oder Kilns vor-, dann in Fortschaufelungsöfen gutgeröstet und gehen dann zur Schmelzung. Das erfolgende Rohglas wird durch Umschmelzen und Zufügen von Schwefel geläutert, wobei die Farbe aus einer genommenen Spanprobe beurtheilt wird, dann zum Erkalten in luftdicht verdeckbare Blechgefäße abgestochen. Das Produkt enthält durchschnittlich 75 Proc. Arsen und 25 Proc. Schwefel. — Das Schwefelarsen aus den Schwefelsäurefabriken wird vollständig ausgesüsst, getrocknet und in geschlossenen eisernen Retorten unter Gasdruck zusammengeschmolzen, mit Läuterschlacken in Galeeren- und Röhrenöfen auf Rohglas verarbeitet und dieses mit dem Rohglas aus der Sublimation gemeinschaftlich geläutert.  $\beta$ ) Darstellung von Fliegen-

1) Kast und Bräuning, Zeitschrift für das Berg-, Hütten- und Salinenwesen in dem preuss. Staate 1870 XVIII p. 188—190; Berggeist 1871 Nr. 32 p. 196; Berg- und hüttenmänn. Zeit. 1871 p. 245; Polyt. Centralbl. 1871 p. 1159.

stein aus arsenreichen Erzen. Erze mit durchschnittlich 35 Proc. Arsen werden in gewöhnlicher Weise einer Sublimation auf Fliegenstein unterworfen; der silberhaltige Rückstand geht zur Schmelzarbeit. Wollte man solche arsenreichen Erze zur Realgarfabrikation verwenden, so würde der zugleich sublimirte Fliegenstein alsbald den Hals der Vorlagen verstopfen.  $\gamma$ ) Fabrikation von weissem und gelbem Arsenglas. Dieses erfolgt zum geringen Theil aus eigentlichen Arsenerzen, welche wegen ihres Bleigehaltes (18—20 Proc. Blei und 12 Proc. Arsen) sich nicht für die Realgar- und Fliegensteinfabrikation eignen; zum grössten Theil dient als Material der bis 75 Proc. arsenige Säure enthaltende Flugstaub aus Kilns, Schütt- und Fortschaufelungsöfen, während der zu arsenarme Flugstaub aus den Schmelzöfen in den Schmelzprocess zurückgeht, desgleichen der an arseniger Säure arme, aber an arsensauren Salzen reichere Flugstaub aus den den Röstöfen zunächst befindlichen Kanaltheilen. Das leichtflüchtige Selen färbt den Flugstaub in den hintersten Kanaltheilen röthlich. Arsenerze sowohl als Flugstaub werden in einem Flammofen mit Koksgasfeuerung mit 14 Fuss langem und 10 Fuss breitem Herd, welcher 18 Ctr. Röstgut fasst und täglich 4 Mal chargirt wird, sublimirt, die in Folge der Gasfeuerung sehr weisse arsenige Säure aus den 800 Fuss langen Condensationskanälen theils direct verkauft, theils in Kesseln aus möglichst graphitarmem Gusseisen auf Arsenglas sublimirt. Ein Graphitgehalt reducirt arsenige Säure zu Suboxyd, welches das Glas dunkel färbt. Durch Zusatz von 2 Proc. Schwefel auf den Boden der Kessel, welche darüber das Arsenikmehl enthalten, erfolgt Auripigment. Die Rückstände aus den Arsenikröstöfen und aus den Raffinirkesseln giebt man zur Schmelzarbeit.

### Platin.

Fr. Wöhler<sup>1)</sup> giebt einige Notizen über das Vorkommen des Platins in Californien. Al. Bauer<sup>2)</sup> (in Wien) bemerkt nachträglich über die im vorigen Jahre beschriebene Legirung von Platin mit Blei<sup>3)</sup>, dass man dieselbe leicht darstellen könne, wenn man Platin mit einem kleinen Ueberschusse von Blei unter einer Decke von Boraxglas zusammenschmilzt, den Tiegel sehr langsam erkalten lässt und die Legirung nach dem Pulvern durch Behandeln mit Essigsäure von dem überschüssigen Blei befreit. Die Dichte dieser Legirung betrug 15,736. — Eine Legirung von 1 At. Platin und 2 At. Blei hat das nämliche Ansehen, d. h. die Legirungen sind in beiden Fällen wismuthähnlich; bei Ueberschuss von Platin erscheint dagegen die Legirung weiss und mehr klein krystallinisch.

1) Fr. Wöhler, Berggeist 1870 Nr. 81; Polyt. Centralbl. 1870 p. 1571.

2) Al. Bauer, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1871 p. 449; Dingl. Journ. CC p. 286; Chem. Centralbl. 1871 p. 419; Chemic. News 1871 Nr. 602 p. 274.

3) Jahresbericht 1870 p. 157.

## Wismuth.

Kast und Bräuning<sup>1)</sup> besprechen die in Freiberg übliche Wismuthgewinnung. Herd (Testasche) und Glätte vom Silberfeinbrennen enthalten 8—20 Proc. Wismuth. Aus der Testasche gewinnt man dieses Metall, indem man 1 Centner davon in 1 Ctr. concentrirter Salzsäure und 20 Pfd. Wasser löst, die Lösung bis zur beginnenden Wismuthoxychlorausscheidung mit Wasser verdünnt, den Niederschlag, den man durch weitem Wasserzusatz erhält, durch Wiederauflösen in Salzsäure und Fällern mit Wasser möglichst von Blei reinigt, ihn dann neu wäscht und trocknet und zuletzt durch Schmelzen mit Kohle, Soda und Glas in eisernen Tiegeln reinigt. Die jährliche Produktion übersteigt 50 Ctr. nicht.

*Metallurgische Literatur.*

- 1) Ueber die Entwicklung und Verwendung der Wärme in Eisenhöfen von verschiedenen Dimensionen. Nach den Schriften des englischen Eisenwerksbesitzers in Cleveland, J. Lowthian Bell. Frei übersetzt und mit einigen Bemerkungen begleitet von P. Tunner. Mit 1 lithograph. Tafel. Leipzig, Arthur Felix 1870.

Der Umstand schon, dass der unermüdliche, verdienstvolle Nestor der Eisenhüttenkunde, P. Tunner in Leoben die Bearbeitung des vorliegenden Werkes unternommen hat, giebt Gewähr, dass der Inhalt der Schrift kein gewöhnlicher ist. In derselben werden die Ansichten und Erfahrungen eines sowohl im theoretischen, als praktischen Theile des Eisenhüttenwesens thätigen Selbstarbeiters (vergl. Jahresbericht 1869 p. 25), nicht eines Literaten von Fach, sondern eines grossen Eisenwerksbesitzers mitgetheilt. Sind gleich die entwickelten Ansichten nicht immer im Einklange mit denen deutscher Hüttenleute, so gehen sie doch häufig von neuen Gesichtspunkten aus, welche zu weiterer Forschung anregen. Der Uebersetzer hat in zahlreichen Noten seine abweichenden Ansichten dargelegt, wie es im vorigen Jahre (Jahresbericht 1870 p. 22) auch von C. Schinz in energischer Weise geschehen ist. Die gut ausgestattete Schrift verbreitet sich über folgende Punkte: Ueber die Entwicklung der Wärme und deren Verwendung in den Eisenhöfen von verschiedenen Dimensionen. Anhang: Untersuchung der Gase aus dem mit einer Windtemperatur von 1500° F. blasenden 103 F. hohen Ofen von Ferryhill; Ormesby-Höfen, mit hochoerhitztem Winde betrieben; Consett-Höfen mit hochoerhitztem Winde betrieben; über die relative Temperatur, bei welcher die Kohlensäure durch heisse Kokes zerlegt und bei welcher diese Säure aus ihrer Verbindung mit Kalk getrieben wird; über das Verhalten des Wasserstoffgases in den Höfen; über die Temperatur, bei welcher die Reduktion der Clevelanderze durch Kohlenoxyd und Wasserstoff beginnt; über den Einfluss anderer Substanzen bei der Zersetzung der Kohlensäure des Kalksteins; Wärmeentwicklung und Absorption bei Erzeugung von weissem Roheisen in Südwaales. (Das Studium der Bell'schen Arbeit sei nicht nur den Hüttenmännern, sondern auch den Physikern empfohlen, welche letztere zur wissenschaftlichen Klärung der Theorie von der

1) Kast und Bräuning, Preuss. Zeitschrift für Berg-, Hütten- und Salinenwesen 1870 XVIII p. 193; Berggeist 1871 Nr. 35 p. 217; Berg- und hüttenmänn. Zeit. 1871 p. 246; Polyt. Centralbl. 1871 p. 1161.



Wärmeentwicklung bei metallurgischen Processen noch äusserst wenig Beiträge geliefert haben.)

- 2) *Manuel pratique d'analyse chimique appliquée à l'industrie du fer*, par L. L. de Koninck, Ingénieur et Docteur en Sciences — et Ed. Dietz, Ingénieur. Un volume in 12 avec planche. Librairie polytechnique de J. Baudry. Paris et Liège. 1871.

Bei dem Mangel eines Werkes, welches ausschliesslich vom industriellen und praktischen Standpunkte aus die analytischen Methoden für Eisenerze und die verschiedensten Produkte der siderometallurgischen Industrie behandelt, soll die vorstehende Schrift diese Lücke ausfüllen. Das Buch ist so abgefasst, dass Jedermann, welcher mit den gewöhnlichen Arbeiten des Laboratoriums vertraut ist, danach die Analysen vornehmen kann, namentlich eignet sich dasselbe für Zöglinge montanistischer Lehranstalten. Es sind stets die erprobtesten Analysir-Methoden ausgewählt und man hat den Bedürfnissen der Chemiker, welche einem siderometallurgischen Laboratorium vorstehen, nach allen Seiten hin Rechnung getragen. Dies konnte um so mehr geschehen, als der eine der Herren Verf. jahrelang Chemiker auf einem der wichtigsten Hüttenwerke des Lütticher Beckens gewesen ist, der Andere Studien in der Bergschule zu Lüttich und in den hauptsächlichsten Laboratorien Deutschlands gemacht hat. Das Werk behandelt in 7 Abschnitten die Reaktionen, die Apparate und Operationen, die volumetrische Eisenbestimmung, die Analyse der Eisenerze, die trocknen Eisenproben, die Analysirmethoden für Stabeisen, Roheisen und Stahl, die Untersuchung der Brennmaterialien und anhangsweise die Untersuchung der Blei- und Zinkerze.

- 3) E. F. Dürre, *Wissenschaftlich technisches Handbuch des gesammten Eisengiesserei-Betriebes*. Separat-Abdruck und Fortsetzung der 1865—1868 in der Berg- und hüttenmännischen Zeitung erschienenen Aphorismen über Giessereibetrieb. 2. Bd. 1. Hälfte oder Lief. 9—11. Enthaltend den Ofenbetrieb und die Theorie der Schmelzprocesse. Mit Taf. I—V. Leipzig, Verlag von Arthur Felix 1870.

Die vorliegenden Lieferungen dieses ausgezeichneten und auch im Jahresbericht (pro 1867 p. 156) mit grosser Anerkennung besprochenen Werkes handeln von der Betriebsführung und den Arbeiten der Giesserei, und zwar zunächst vom Schmelzen des Gussmaterials. Nach einer eingehenden Beschreibung des Betriebes der Tiegel-, Schacht- und Flammöfen wird derselbe durch eine grosse Anzahl kritisch beleuchteter Beispiele erläutert und sodann ein Vergleich der Betriebsergebnisse mit den theoretischen Anforderungen vorgenommen. Dabei ist den Arbeiten von Guettier und Mallet — namentlich den letzteren — die gebührende Beachtung zu Theil geworden. An diesen Abschnitt schliessen sich theoretische Betrachtungen des Roheisenschmelzens, welche zum Theil das im ersten Bande über die Eigenschaften des Roheisens Enthaltene ergänzen, dann aber auch die calorischen Grundlehren zur Beurtheilung der Apparate betreffen. Als eine Neuigkeit auf dem Gebiete der Eisengiesserei folgt der Abschnitt über die Statik der einzelnen Schmelzapparate, welche auf Grund der früher gegebenen praktischen und theoretischen Resultate zur Entwicklung einer die Wirkung der Apparate möglichst klar darlegenden abstracten Lehre führen soll. In Betreff anderer Schmelzapparate, wie der Eisenhöfen, der Siemens'schen Regenerativöfen etc. ist dieses Feld bereits von Th. Scheerer, P. v. Tunner, Rinmann, neuerdings namentlich von Schinz, Vicaire, Krans, Bell u. A. mit Erfolg betreten und jetzt durch den Verf. mit den erforderlichen Modificationen auf die zum Umschmelzen des Roheisens gebräuchlichen Schacht- und Flammöfen ausgedehnt. Es zeigen sich bei diesen Apparaten ganz bedeutende Wärmeverluste, welche zu vermindern geeignete Finger-

seige gegeben werden. Sorgfältig ausgeführte Zeichnungen begleiten den lehrreichen Text.

- 4) Bericht über die Fortschritte der Eisenhütten-Technik im Jahre 1868. Nebst einem Anhang, enthaltend die Fortschritte der anderen metallurgischen Gewerbe. Von A. K. Kerpely, Prof. der Eisenhüttenkunde an der Bergakademie zu Schemnitz. 5. Jahrg. Mit 6 lithograph. Tafeln. Leipzig, Verlag von Arthur Felix. 1870.

Wie in den früheren Jahrgängen (vergl. Jahresbericht 1866 p. 103; 1870 p. 170), so findet sich in dem vorliegenden die hüttenmännische Literatur des Jahres 1868 systematisch geordnet und, wo nöthig, kritisch beleuchtet in solcher Vollständigkeit und Ausführlichkeit zusammengestellt, dass es in vielen Fällen einer Durchsicht der Quellen nicht bedürfen wird, um sich mit dem Gegenstand hinreichend vertraut zu machen. Der Tendenz des Werkes entsprechend, sind die Angaben über das Eisen ausführlicher gehalten, als diejenigen über die anderen Metalle. Eine werthvolle Beigabe ist das alphabetische Inhaltsverzeichniss der vorhandenen fünf Jahrgänge. Die Ausstattung des Berichtes ist eine vortreffliche.

- 5) Berg- und Hüttenkalender für das Jahr 1871. Sechszehnter Jahrgang. Mit 1 Steindrucktafel. Essen, G. D. Bädeker.

Der vorliegende Jahrgang des sowohl durch seine zweckmässige Einrichtung, als auch durch seine gefällige Form den Berg- und Hüttenleuten so lieb gewordenen Essener Bergkalenders enthält in der ersten Abtheilung ausser dem Preussischen Berggesetze mit allen seinen Abänderungen die neuen Vorschriften über das Eichungswesen auf den Bergwerken (Instruction vom 18. April 1870), sowie das Gesetz vom 22. Februar 1869 über Neuordnung der Rechtsverhältnisse des Kohlenbergbaues in den vormals Sächsischen Landestheilen. Dem Beamtenverzeichnisse ist die neue Verordnung vom 6. Mai 1867 über die Form der Diensteste angehängt. Die von Oberbergrath Ulrich redigirte zweite Abtheilung (Mathematik, Mechanik, Maass und Gewicht nebst Tabellen) hat eine Vermehrung ihres Umfanges durch Berücksichtigung des Materials erfahren, welches zur Ueberwindung der mit der bevorstehenden Einführung des neuen Maass- und Gewichtsystemes unvermeidlich verbundenen Schwierigkeiten erforderlich ist. Den Schluss dieser Abtheilung bildet der vom 1. October 1870 an gültige Zolltarif des deutschen Zollvereins, sowie Produktionsübersichten. Der übrige Theil des Kalenders hat gegen früher Abänderungen nicht erfahren.

- 6) Muspratt's theoretische, praktische und analytische Chemie, in Anwendung auf Künste und Gewerbe. Frei bearbeitet von F. Stohmann. Fortgesetzt von Bruno Kerl, Professor an der Königl. Bergakademie in Berlin. Mit zahlreichen in den Text eingedruckten Holzschnitten. Zweite verbesserte und vermehrte Auflage. Erster bis sechster Band. Braunschweig, C. A. Schwetschke und Sohn (M. Bruhn). 1871.

Nachdem der letzte Band des im Jahresberichte wiederholt besprochenen Werkes die Presse verlassen hat, sei dasselbe der Beachtung des metallurgischen Publikums angelegentlich empfohlen, da das Hüttenwesen darin ganz besonders berücksichtigt worden ist.

- 7) A. Reichenacker, Aufbereitung der geschwefelten Golderze in den Rocky-Mountains in Colorado Territorium der Vereinigten Staaten. Mit 2 lithograph. Tafeln. Prag 1871. C. Reichenacker.

Ein werthvoller Beitrag zur Lehre der Aufbereitung der Golderze, der wesentlich ein Separatabdruck ist einer im Jahre 1870 in der Berg- und hüttenmänn. Zeitung erschienenen Arbeit.

- 8) Charles Schinz, *Researches on the Action of the Blast Furnace*. Translated from the German by William H. Maw and M. Müller. With an Appendix written by the Author expressly for the English Edition. London 1870. C. and F. Spon.

Eine vielfach erweiterte und mit den seitdem in deutschen Zeitschriften (vergl. d. Jahresbericht p. 18) erschienenen Abhandlungen des Verf.'s über den Hohofenprocess versehene Bearbeitung des vor drei Jahren erschienenen und im Jahresberichte (pro 1868 p. 157) besprochenen Werkes des Verf.'s: „Documents, betreffend den Hohofen zur Darstellung des Roheisens.“

- 9) First Annual Report of the Deputy Master of the Mint 1870. London 1871. Eyne and Spottiswoode.

Ein schätzbarer Beitrag zur Theorie und Praxis des Münzwesens.

- 10) P. von Tunner, *Ueber die Eisenindustrie Russlands*. St. Petersburg 1871. Ricker.

Eine sehr beachtenswerthe Brochüre, die sich über die Eisenproduktionsverhältnisse Russlands in eingehender Weise verbreitet.

- 11) H. Wedding, *Grundriss der Eisenhüttenkunde*. Mit 205 in den Text gedruckten Holzschnitten und 2 lithograph. Tafeln. Berlin 1871. Verlag von Ernst und Korn (Gropius'sche Buch- und Kunsthandlung).

Der Verf. hat das vorliegende Werk auf Grund seiner während einer achtjährigen Lehrthätigkeit an der Bergakademie und der Gewerbeakademie in Berlin gesammelten Erfahrungen bearbeitet und zunächst zu einem Leitfaden beim Unterricht sowohl für Studierende als für Lehrer bestimmt. Das Buch hat einerseits den Zweck, die Aufmerksamkeit der Studirenden dadurch mehr an den lebendigen Vortrag zu fesseln, dass es sonst nothwendige reichliche Notirungen und Skizzirungen erspart; andererseits soll es dem Lehrer eine klare Disposition an die Hand geben, welche es ihm erleichtert, sich bei seinem Vortrage bald nur auf die Hauptpunkte zu beschränken, bald in Einzelheiten einzugehen, mehr Gewicht auf die chemischen Vorgänge oder auf die Ofenconstruction und die mechanischen Vorrichtungen zu legen, je nachdem es die im einzelnen Falle vorliegenden Bedürfnisse des Unterrichts erfordern. Die Literaturcitate in dem vorliegenden, in jeder Hinsicht äusserst gelungenen Grundriss beschränken sich, dem genannten Zwecke entsprechend, daher auch auf solche Quellen, welche bei einem eingehenderen Studium den vollständigsten Einblick in das betreffende Gebiet gewähren und gleichzeitig möglichst auf die Originalquellen zurückführen. Es ist hierbei besondere Rücksicht auf das umfangreiche, im Jahresberichte wiederholt (1863 p. 189; 1865 p. 217; 1867 p. 154; 1869 p. 159) besprochene Lehrbuch des Verf.'s genommen, welches als Bearbeitung der Metallurgie von J. Percy erscheint.

## II. Gruppe.

# Chemische Fabrikindustrie.

(Schwefel, schweflige Säure, Schwefelsäure, Schwefelkohlenstoff; Sodafabrikation; Chlor und Salzsäure; Regeneration des Mangansuperoxydes; Jod und Brom; Phosphor; Sauerstoff etc.)

### Schwefel.

Rud. Weber<sup>1)</sup> (in Berlin) theilt die Ergebnisse seiner Untersuchungen über den amorphen Schwefel mit. Der aus Auflösungen von Hyposulfiten durch Säuren abgeschiedene Schwefel ist, wie schon von Fritzsche<sup>2)</sup> im Jahre 1837 nachgewiesen, weich, zähe und wird mit fetten Oelen in Berührung nach kurzer Zeit krystallinisch. Nach Selmi's<sup>3)</sup> Beobachtungen kann er mit Wasser zu einer Emulsion vereinigt werden und löst sich in Schwefelkohlenstoff auf. Den durch Zersetzung grösserer Mengen des Natronsalzes als vollständig dünnflüssiges Liquidum dargestellten Schwefel hat Verf.<sup>4)</sup> bezüglich seines Verhaltens in der Wärme bereits früher untersucht und nachgewiesen, dass er im Dampfbade unter Wärmeentbindung krystallinisch wird, sich hier ähnlich wie der durch rasches Abkühlen bereitete weiche Schwefel verhält. Auch wurde beobachtet, dass durch Verdunsten seiner Auflösung in Schwefelkohlenstoff amorpher, in dieser Flüssigkeit unlöslicher Schwefel gebildet wird, welcher bei 100° zusammensintert und in die krystallinische Modification übergeht. Die nachstehend beschriebenen Beobachtungen beziehen sich zum Theil auf den weichen Schwefel und diese schliessen an seine früheren diesen Gegenstand betreffenden Mittheilungen an. Zur Darstellung des dünnflüssigen Schwefels vermischt man eine Auflösung von 1 Theil unterschwefligsaurem Natron in etwa  $2\frac{1}{2}$  bis 3 Theilen Wasser

1) Rud. Weber, Poggend. Annalen. CXLl pag. 432; Chem. Centralbl. 1871 p. 285; Bullet. de la soc. chim. 1871 p. 34.

2) Poggend. Annal. XLII p. 457.

3) Journ. de pharm. (3) XXI p. 418; Journ. f. pract. Chemie LVII p. 49; Liebig u. Kopp, Jahresber. 1852 p. 338.

4) Poggend. Annal. C p. 180.

unter Umrühren mit Salzsäure. Die Wärme hat einen ungünstigen Einfluss auf den Process; sie schmäleret die Ausbeute an flüssigem Schwefel und bewirkt, dass sich vorwiegend Schwefel in fester Form abscheidet. Ein gutes Resultat wird erhalten, wenn die Temperatur der Flüssigkeit etwa  $10^{\circ}$  beträgt. Der ölartige Schwefel hat sich zum Theil nach Verlauf von 1 Stunde abgesetzt. Man giesst die über demselben stehende saure Flüssigkeit ab und trennt ihn durch Abpressen mittelst Leinwand von den bereits fest gewordenen Antheilen. Aus der sauren Flüssigkeit sondert sich meistens später noch flüssiger Schwefel ab; die letzten nach 24 Stunden abgesetzten Niederschläge sind krustenartig. Der abgepresste Schwefel ist kurz nach seiner Darstellung meistens vollständig flüssig. Er hat die Farbe und Consistenz des Eigelbs und zeigt eine spiegelglänzende Oberfläche. Sein specifisches Gewicht, durch Wägung desselben in einer auf beiden Seiten fein ausgespitzten Glasröhre von vorher ermitteltem Wasserinhalte bestimmt, wurde bei drei Versuchen gefunden: 1,920; 1,927; 1,926. Bei der Untersuchung einer bereits verdickten Masse wurde die Zahl 1,931 ermittelt. Die Dichten des flüssigen und des weichen, durch rasches Kühlen bereiteten Schwefels (für letztere fand Deville die Zahlen 1,919—1,928) sind hiernach fast gleich. Der dünnflüssige Schwefel wird nach einigen Stunden consistenter. Es bildet sich auf der Oberfläche eine Haut und es scheiden sich auch im Innern feste krystallinische Absonderungen aus. Nach 24 Stunden ist die Masse vollständig erstarrt. Rasch erfolgt die Veränderung in der Wärme. Setzt man den in ein Reagensglas gegossenen Schwefel der Einwirkung der Dämpfe von kochendem Wasser aus, so wird die Masse unter Aufblähen bald fest und krystallinisch, und es findet, wie bereits früher angeführt, hierbei eine Wärmenbindung statt, durch welche eine Erhöhung der Temperatur des Schwefels um 4 bis  $50^{\circ}$  C. über den Siedepunkt des Wassers bewirkt wird. In Schwefelkohlenstoff löst sich der frisch bereitete, abgepresste, liquide Schwefel fast ohne Rückstand auf; dagegen hinterlässt der bei der Verdunstung des Lösungsmittels sich ausscheidende Schwefel ein in Schwefelkohlenstoff unlösliches Residuum, welches, wie Rud. Weber<sup>1)</sup> früher nachgewiesen hat, sich wie die von Magnus mit dem Namen krümliger Schwefel belegte Varietät verhält.

Der aus dem abgepressten öligen Schwefel gebildete feste Schwefel enthält, je nachdem das Erstarren von Statten gegangen, verschiedene Quantitäten unlöslichen Schwefels. Es resultirt nämlich, wenn das Erstarren einer in einem Schälchen enthaltenen Portion von 3 bis 4 Grm. ruhig erfolgt, eine fast vollständig lösliche Masse. Wenn dagegen der Schwefel andauernd gerührt wird, bis die Masse eine zähflüssige, terpentinartige Consistenz angenommen hat, so löst sie sich zum Theil zwar noch in Schwefelkohlenstoff auf, aber es sondert sich dann eine ölige, mit dem Lösungsmittel nicht mischbare Flüssigkeit in reichlicher Menge ab, welche nach kurzer Zeit in eine feste oder pulverförmige Masse übergeht, je nachdem dieselbe sich selbst überlassen, oder bis zum Erstarren umgerührt wird. Der aus der Reibschale

1) Poggend. Annal. C. p. 130.

entfernte zähe Schwefel zeigt beim Kneten zwischen den Fingern bei einem gewissen Grade der Consistenz plötzlich eine starke Erwärmung. Das Produkt wird dabei hart, brüchig, krystallinisch, und ergibt nun beim Behandeln mit Schwefelkohlenstoff eine geringere Menge unlöslichen Schwefels. Einen ähnlichen Einfluss wie das mechanische Zerrühren scheint die feine Vertheilung des weichen Schwefels in Flüssigkeiten auszuüben. Der nach Absonderung der grösseren Portion des öartigen Schwefels aus der sauren Lösung des Natronsalzes in dünnen Krusten abgesetzte, feste, körnige Schwefel enthält zuweilen erhebliche Mengen, bis 36 Proc., unlöslichen Schwefels. Andere Portionen waren dagegen grösstentheils auflöslich. Diese Versuche sprechen gegen die Annahme, der unlösliche Schwefel sei ein unmittelbares Zersetzungsprodukt der unterschwefligen Säure. Ein erheblicher Theil des Schwefels sondert sich vielmehr bei diesem Vorgange in einem derartigen Zustande ab, dass aus demselben je nach den äusseren Einflüssen eine grössere oder geringere Menge von unlöslichem, amorphem Schwefel gebildet werden kann. Der in der Kälte flüssige Schwefel ist ein brauchbares Material zum Studium der Bedingungen der Bildung von amorphem Schwefel. Es wird aus diesem Material durch einen anderen Vorgang als durch den bekannten Abkühlungsprocess amorpher Schwefel gebildet; die Beschleunigung des Erstarrens der flüssigen Masse spielt auch bei diesem Vorgange eine Rolle. Der hierbei entstandene amorphe Schwefel geht wie der durch rasche Abkühlung bereitete unter Wärmeentbindung in den krystallinischen Zustand über und ist in Schwefelkohlenstoff unlöslich. Die negativen Resultate der Versuche, aus reinem Schwefel bei gewöhnlicher Temperatur flüssigen Schwefel zu erhalten, veranlassten den Verf., den weichen Schwefel auf fremde Beimischungen zu prüfen. Die Untersuchung ergab, dass dieser Körper geringe Mengen Wasserstoffsupersulfid enthalte. Der weiche Schwefel riecht mehr oder weniger stark nach dem Supersulfide; er bläht sich beim Erwärmen auf und entwickelt dann Schwefelwasserstoffgas. Zur Ermittlung der Menge dieser dem Schwefel beigemengten Substanz wurde eine gewogene Quantität des in einem Retörtchen befindlichen flüssigen Schwefels erhitzt und das entbundene Gas in eine luftdicht angeschlossene, etwas Bleilösung enthaltende Vorlage geleitet. Aus dem erhaltenen Schwefelblei ergab sich die Menge des entwickelten Schwefelwasserstoffs, wie folgt:

Gewicht des weichen Schwefels	Schwefelblei	HS - Gehalt des Schwefels
3,680 Grm.	0,046 Grm.	0,16 Proc.
5,603 „	0,072 „	0,17 „

Oefter haben Portionen des weichen Schwefels einen intensiveren Geruch nach dem Supersulfide als andere; wahrscheinlich ist der verschiedene Gehalt an diesem Stoffe die Ursache davon. Die Ansicht, dass dieser Körper auf die Erhaltung des liquiden Zustandes influirt, wird durch die Thatsache gestützt, dass stark nach dem Supersulfide riechende Partien des weichen Schwefels liquider sind und sich länger als andere flüssig erhalten. Ob das Supersulfid durch Zerlegung der unterschwefligen Säure entsteht, oder aus geringen Beimischungen des Natronsalzes sich erzeugt, ist vor der Hand nicht festzu-

stellen. Es liegt die Frage nahe, ob nicht auch andere Körper einen ähnlichen Einfluss wie das Wasserstoffsupersulfid auf den Schwefel ausüben, resp. das Erstarren des Schwefels in demjenigen Zustande verzögern, in welchem derselbe die für jenen Zustand charakteristischen Wärmeerscheinungen zeigt, oder ob sich ein solcher Zustand dieses Körpers auch ohne Mitwirkung fremder Substanzen erzielen lässt. Wie schon oben angeführt, gelang es nicht, reinen Schwefel in eine bei gewöhnlicher Temperatur flüssige Masse zu verwandeln; Schmelz- und Abkühlungsversuche auch des von Flüssigkeiten umgebenen Schwefels ergeben wohl sehr weichen, zähen, aber keinen liquiden Schwefel. Auf die Consistenz des Schwefels influiren unter Umständen, wie bekannt, selbst kleine Mengen von Chlorschwefel, Brom, Jod; sie beeinflussen die Eigenschaften des Schwefels, indem sie unter gewissen Bedingungen das Erhärten desselben verzögern.

Nach den Beobachtungen von Moutier und Dietzenbacher<sup>1)</sup> wird der erhitzte Schwefel durch einen geringen Zusatz von Jod, Brom, Kohle, organischen Stoffen etc., auch durch Einwirkung des Chlors derart verändert, dass er bei gewöhnlicher Temperatur sich lange zähe und weich erhält. A. Keller<sup>2)</sup> glaubt nach seinen Versuchen diesen Substanzen einen erheblichen Einfluss auf die physikalischen Eigenschaften des Schwefels nicht beizumessen zu können. R. Weber hat nun über diesen Gegenstand folgende Beobachtungen gemacht: Tropft man auf geschmolzenen, noch dünnflüssigen Schwefel etwas Chlorschwefel, etwa  $\frac{1}{2}$  Proc. von dessen Gewicht, und erhitzt dann den Inhalt des Kolbens stärker, so wird derselbe zwar dickflüssiger, nimmt aber nicht die eigenthümliche Consistenz an, welche man beim stärkeren Erhitzen des gewöhnlichen geschmolzenen Schwefels beobachtet. Die im dickflüssigen Zustande in Wasser gegossene Masse ist so weich, dass die abgekühlten Fäden derselben in einander fließen. Sie ist nach vollständigem Erkalten terpentinartig, klebend, und die behufs Abtrocknens auf Fliesspapier gebrachte Masse haftet an demselben sehr fest. Durch gelindes Erwärmen wird sie noch weicher. Nach einigen Tagen ist sie wie gewöhnlicher gekühlter Schwefel erhärtet. Bringt man die weiche Masse in ein Dampfbad, so wird sie zuerst fast vollständig flüssig, dann fest, krystallinisch. Ein in dieselbe getauchtes Thermometer zeigt vor dem Erstarren eine um etwa  $20^\circ$  über dem Siedepunkt des Bades liegende Temperatur an. Nach dem Erstarren sinkt das Thermometer wieder. Der mit Chlorschwefel versetzte, abgekühlte Schwefel verhält sich hier wie der gewöhnliche weiche Schwefel; er erfordert indessen für die Verwandlung eine etwas längere Zeit als der reine Schwefel und bleibt vor dem Erstarren länger flüssig. Wird der in Rede stehende weiche Schwefel in Schwefelkohlenstoff gebracht, so entsteht, namentlich beim gelinden Erwärmen, eine teigige, fadenziehende Masse; es löst sich ein Theil derselben auf und es verbleibt ein mit dem Lösungsmittel nicht mischbares, flüssiges Residuum von der Beschaffenheit des unlöslichen liquiden Schwefels, welches wie oben beschrieben, bei der Behandlung des weichen, aus unter-

1) Jahresbericht 1863 p. 199; 1865 p. 223.

2) Jahresbericht 1865 p. 223.

schwefligsaurem Natron dargestellten Schwefels resultirt. Auch diese Masse wird bald fest; sie verwandelt sich beim Rühren in ein Pulver. Selbst der nach 24 Stunden bereits erhärtete Schwefel dieser Art giebt bei der Extraktion jene flüssige, mit dem Lösungsmittel nicht mischbare Substanz. Der mit 0,5 Proc. Chlorschwefel geschmolzene, langsam erkaltete Schwefel ist fest, krystallisirt, und zeigt keine wesentlich abweichenden Eigenschaften. Jod, namentlich Brom, üben einen ähnlichen Einfluss aus. Manche organische Substanzen, z. B. Fett, Paraffin färben bekanntlich den Schwefel beim Erhitzen sehr intensiv; sie bewirken, dass derselbe nicht den Grad der Dickflüssigkeit, wie reiner Schwefel annimmt<sup>1)</sup>. Die genannten Stoffe modificiren die Eigenschaften des Schwefels insofern sie den Uebergang derselben aus dem weichen in den harten Zustand, welcher theils der krystallinischen, theils der amorphen Modifikation angehört, verzögern. Der Wasserstoffsupersulfid enthaltende, ölige und der mit Chlorschwefel erhitze, rasch abgekühlte, weiche, schmierige Schwefel sind ähnliche Produkte. Aus beiden kann auch der unlösliche Schwefel in liquider Form erhalten werden. Die mit dem öligen Schwefel angestellten Versuche bezeichnen einen *neuen Weg zur Production von amorphem Schwefel*. Die Beobachtungen bezüglich der Entstehung desselben weisen darauf hin, dass die amorphe Modifikation des Schwefels sich bildet, wenn der Uebergang des über seinen Schmelzpunkt erhitzten Schwefels in den festen Zustand rasch von Statten geht. Dieser Process hat sich indessen noch nicht derart bewerkstelligen lassen, dass die Bildung von krystallisirtem Schwefel ausgeschlossen ist. Der bekannte Process der raschen Abkühlung des über seinen Schmelzpunkt erhitzten, zähen Schwefels, liefert erfahrungsmässig den günstigsten Effekt, wenn die Erkaltung möglichst rasch stattfindet, wenn die Fäden des weichen Schwefels möglichst fein ausgezogen werden. Der ölige, aus dem unterschwefligsauren Natron bereitete Schwefel steht bezüglich seiner Wärmeverhältnisse dem über seinen Schmelzpunkt erhitzten Schwefel nahe. Findet der Uebergang dieser liquiden Masse in den festen Zustand langsam statt, so bilden sich nur geringe Mengen von amorphem Schwefel; wird dagegen der Process durch mechanische Actionen beschleunigt, so resultirt aus diesem Produkte amorpher Schwefel in reichlicher Menge. Auch die während längerer Zeit andauernde feine Vertheilung in Flüssigkeiten scheint die Bildung des amorphen Schwefels zu begünstigen; die aus der sauren Flüssigkeit später abgesetzten, zu Krusten erstarrten Sedimente enthalten mehr unlöslichen Schwefel als die zuerst rasch abge sonderten, zusammengeflossenen Partien.

Dass krystallinischer Schwefel durch Contact mit Säuren, wie mehrfach behauptet wird, amorph werde, hat R. Weber nicht bestätigt gefunden. Derselbe hat den löslichen Schwefel in der fein zertheiltesten Form, als Schwefelmilch, tagelang mit reiner, mässig concentrirter Salpetersäure, mit verdünnter rauchender Salpetersäure, mit schwefliger Säure in Berührung gebracht, konnte aber eine Umwandlung in unlöslichen Schwefel nicht wahr-

1) Vergl. Gmelin-Kraut, Handbuch der Chemie. Anorganische Chemie. 6. Aufl. 1871 Bd. I. 2. Abth. p. 160.



nehmen. — Wenn die Versuche von Berthelot<sup>1)</sup>, wobei eine Schmelzung des Schwefels in Berührung mit den genannten Stoffen stattgefunden hat, die Bildung von unlöslichem Schwefel ergeben, so ist wahrscheinlich die rasche Abkühlung nicht ohne Einfluss auf diesen Vorgang gewesen.

Wie durch den Einfluss der Wärme unter den oben erörterten Bedingungen amorpher Schwefel sich bildet, so entsteht derselbe auch bei chemischen Vorgängen. Es wird bekanntlich bei manchen Zersetzungen der Schwefel in dieser Modifikation abgesondert. Berthelot glaubte eine Gesetzmässigkeit bezüglich der Ausscheidung dieses Elementes in amorpher oder in krystallinischer Modifikation erkannt zu haben und hat den Satz ausgesprochen, dass der den elektronegativen Theil einer Verbindung bildende Schwefel, z. B. im Schwefelwasserstoff, nach deren Zersetzung im auflöselichen, dass dagegen der den elektropositiven Theil bildende Schwefel, z. B. in der schwefligen Säure, im unlöslichen Zustande sich abscheide. Die Beobachtungen von Cloëz sprechen entschieden gegen dieses Theorem. Wäre das Berthelot'sche Princip begründet, so müsste der aus dem Schwefelwasserstoff abgeschiedene Schwefel krystallinisch, löslich sein. Berthelot hat wahrgenommen, dass bei der Zersetzung dieses Gases durch salpetrige Säure und andere Agentien auch unlöslicher Schwefel auftritt; er ist aber der Ansicht, dass der Oxydationsprocess die Ursache der Bildung der amorphen Modifikation sei. Wenn man von der Zersetzung der Auflösung des Gases durch den galvanischen Strom absieht, so ist thatsächlich kein zur Zerlegung der wichtigsten Repräsentanten der den Schwefel als negativen Bestandtheil enthaltenden Verbindungen, Schwefelwasserstoff, lösliche Sulfurete, geeigneter Vorgang namhaft zu machen, welcher im Berthelot'schen Sinne nicht zu den Oxydations-Reactionen gehörte. Die oxydirend wirkenden Agentien transformiren aber den krystallisirten Schwefel durch Berührung nicht, wie der angeführte Versuch mit Schwefelmilch und verdünnter rauchender Salpetersäure leicht beweist, und der Einwand, dass diese Säure den Schwefel möglicherweise im Momente seiner Abscheidung transformire, ist eine durch andere Thatfachen nicht unterstützte, willkürliche Hypothese. Wenn Berthelot zur Stütze seiner Theorie anführt, dass Schwefelkohlenstoff bei unvollkommener Verbrennung amorphen Schwefel an feste Körper absetzt, so ist in Betracht zu ziehen, dass bei diesem Vorgange eine rasche Abkühlung des Schwefeldampfs die Bildung des amorphen Schwefels bewirkt haben kann. Gegen diese Hypothese spricht auch folgende Thatsache: Der aus Kaliumpolysulfuret mit sehr verdünnter rauchender Salpetersäure abgeschiedene Schwefel, welcher amorph sein müsste, weil er durch oxydirend wirkende Agentien aus seiner Verbindung abgetrennt worden ist, enthielt 85 Proc. in Schwefelkohlenstoff löslichen Schwefel. Dieser Niederschlag ist indessen als ein Gemenge von Schwefel zu betrachten, welcher sich in Form von Schwefelmilch aus dem Polysulfurete durch Zusatz von Säuren unter Entbindung von Schwefelwasserstoff absondert, und demjenigen, welcher als amorpher Schwefel aus dem genannten Gase resultirt, denn bei der Zerlegung des Polysulfurets

1) Gmelin-Kraut, u. v. O. p. 159.

durch salpetrige Säure wird Schwefelwasserstoff nicht entwickelt. Es erklärt sich der Gehalt an amorphem Schwefel aus dem nicht zu vermeidenden Zersetzungsproceß der den amorphen Schwefel liefernden einfachen Verbindungen. Der aus Schwefelwasserstoffgas durch Wasserstoff bindende Agentien abgesonderte Schwefel trägt vollständig den Charakter des amorphen Schwefels. R. Weber hat Schwefelwasserstoffwasser mit sehr verdünnter rauchender Salpetersäure vermischt; der dabei ausgeschiedene, fein zertheilte Schwefel liess sich zu einer zähen Masse vereinigen, welche nur zum geringen Theile in Schwefelkohlenstoff sich auflöste. Weber hat dann das Gas in einem raschen Strome in Wasser geleitet, welches mit rauchender Salpetersäure vermischt worden ist, und den Schwefel in Form von Lappen erhalten, welche nach dem Abtrocknen mit Fliesspapier fast so zähe und dehnbar wie Kautschuk waren und selbst noch nach mehreren Tagen diese Eigenschaft zeigten. Bei der Behandlung derselben mit Schwefelkohlenstoff resultirte ein 74 Proc. betragender unlöslicher Rückstand. Es wurde der zähe, sorgfältig abgetrocknete Schwefel in ein Dampfbad gebracht und beobachtet, dass derselbe fast vollständig flüssig, sodann fest wurde und dass ein in den Schwefel gesenktes Thermometer während dessen Umbildung um  $90^{\circ}$  über den Siedepunkt des Bades stieg, später wieder sank. Zu Untersuchungen über das Verhalten des weichen amorphen Schwefels ist dieses Produkt geeigneter als der ausgegossene, gekühlte, sogenannte  $\gamma$ Schwefel. Der aus Schwefelkaliummonosulfuret vermittelte salpetriger Säure abgeschiedene Schwefel verhält sich wie der aus Schwefelwasserstoff bereitete. Bei anderen chemischen Vorgängen scheidet sich Schwefel bekanntlich in der löslichen Modifikation aus. Der durch spontane Zerlegung von Wasserstoffsupersulfid sich absondernde Schwefel ist löslich, krystallinisch; die Schwefelmilch besteht aus löslichem Schwefel. Zersetzt man, wie oben beschrieben, das Schwefelkaliummonosulfuret, so entsteht unlöslicher Schwefel; verwandelt man dasselbe durch Digestion mit Schwefel in Polysulfuret, so ergiebt sich dieser aufgenommene, durch Zusatz von Salzsäure wieder abgeschiedene Schwefel als auflöslicher Schwefel. Es kann daher der mit demselben Elemente, mit Wasserstoff, Kalium etc. vereinigte Schwefel in beiden Modifikationen auftreten. Eine Gesetzmässigkeit bezüglich der Modifikation sei, meint der Verf., zweifelsohne vorhanden. — Die vorhandenen Beobachtungen sprechen dafür, dass aus Verbindungen, bei welchen eine verhältnissmässig starke Affinität waltet, aus Schwefelwasserstoff, einfachen Schwefelalkalien, der Schwefel in amorphem Zustande sich absondert, während er durch Zersetzung loserer Verbindungen, aus Supersulfiden, in der andern Form erhalten wird. —

H. A. Smith<sup>1)</sup> bestimmt die Menge des Arsens in den Pyriten und verschiedenen aus denselben gewonnenen Produkten. Von den Pyriten wurden je 8 bis 10 Analysen ausgeführt; es enthielten Spanische 1,6517 bis 1,7453 p. c. As, Belgische 0,9437, Westphälische 1,8783, Norwegische harte 1,6490, weiche 1,7085. Ferner enthielten

1) H. A. Smith, Chemic. News 1871 Nr. 598 p. 220; Dingl. Journ. CCI p. 415 und Chem. Centralbl. 1871 p. 361 u. 646 (bis). In der einen Notiz wende das Chem. Centralblatt dualistische, in der andern Molekularformeln an! D. Red

	<i>Zahl d. Analysen</i>	<i>Proc. an Arsen</i>
Pyrite vor dem Brennen . . . . .	8	1,649
„ nach dem Brennen . . . . .	4	0,465
Schwefelsäure . . . . .	15	1,051
Absatz im Kanale zur Bleikammer . . .	4	46,360
Absatz auf dem Boden der Bleikammer	5	1,857
Salzsäure . . . . .	8	0,691
Schwefelsaures Natron . . . . .	15	0,029
Sodarückstand . . . . .	6	0,442
Kohlensaures Natron . . . . .	12	—
Nach Ludwig Mond's Verfahren wiew- dergewonnener Schwefel, vor der Rei- nigung . . . . .	4	0,700
Nach der Reinigung . . . . .	2	0,00

100 Tounen (harte norwegische) Pyrite geben 140,875 Tonnen Schwefelsäure mit 1,051 Tonnen As und diese wieder 104,9 Tonnen Salzsäure mit 0,691 Arsen und 204,12 Tonnen Schwefelsäure mit 0,029 Arsen. Der Arsengehalt der Kiese bedingt auch einen geringen Verlust an Salpetersäure, weil die arsenige Säure in der Bleikammer zu Arsensäure oxydirt wird; in dem Absatze auf dem Boden der Kammer fanden sich Krystalle von Arsensäure. (Wie mir einer der hervorragendsten Fabrikanten im Fache der chemischen Industrie — unter'm 20. März 1871 — mittheilt, influirt die Verarbeitung der spanischen kupferhaltigen Schwefelkiese<sup>1)</sup> auch auf die Sodafabriken des Zollvereins und Oesterreichs. Früher gingen massenhaft Schwefelkiese von Meggen an der Ruhr nach England und dies verursachte eine Preissteigerung der Meggener Pyrite. Nachdem man gelernt hatte, den Kupfergehalt aus den spanischen Kiesen zu extrahiren, zog man in England allgemein die spanischen Kiese den Ruhrkiesen vor. Der Export von der Ruhr nach England hörte auf und der Zollverein mit Oesterreich erhielten nun billigere Pyrite von der Ruhr. W.)

Abel<sup>2)</sup> liefert eine Schilderung des L. Mond'schen Verfahrens<sup>3)</sup> der Schwefelgewinnung aus den Sodarückständen, wie dasselbe auf der internationalen Ausstellung in London 1871 zu Tage getreten war.

### Schwefelsäure.

R. Hasenclever<sup>4)</sup> jun. hat eine ausführliche Arbeit veröffentlicht über die Röstung schwefelhaltiger Erze so wie über einen von ihm

1) Vgl. Jahresbericht p. 134.

2) Abel, Monit. scientif. 1871 p. 720.

3) Jahresbericht 1867 p. 159; 1868 p. 174, 177; 1869 p. 169.

4) R. Hasenclever, Zeitschr. d. Vereins deutscher Ingenieure XIV p. 705; Dingl. Journ. CXCIX p. 284; Polyt. Centralbl. 1871 p. 305; Chem. Centralbl. 1871 p. 267; Berg- und hüttenm. Zeit. 1871 p. 182; Chemic. News 1871 Nr. 592 p. 155. (Der von Helbig u. Hasenclever construirte Ofen figurirte auf der internationalen Ausstellung in London 1871 als Ausstellungsobject und war von L. Mond ausgestellt worden; eine Schilderung des Ofens giebt Abel, Monit. scientif. 1871 p. 721.)

und W. Helbig construirten neuen Röstofen. Die Abhandlung, die wir im Nachstehenden, mit Zusätzen des Verfs. versehen, im ausführlichen Auszuge wiedergeben, ist der Beachtung der chemischen Fabrikanten im hohen Grade werth. Die Röstöfen, welche zur Entschwefelung der Erze dienen sollen, müssen je nach ihrer Bestimmung verschieden construiert sein. Es sind nämlich drei verschiedene Zwecke der Röstung zu unterscheiden; entweder handelt es sich um die Herstellung von Metalloxyden zu metallurgischen Zwecken, ohne die resultirenden Gase zu berücksichtigen, oder nur um die Verwendung des Schwefels ohne besonderen Werth auf die Metalloxyde zu legen oder endlich um eine Röstung, bei welcher sowohl die Metalloxyde, als auch der Schwefel der Industrie dienen sollen. Wenn Schwefelerze nur zu metallurgischen Zwecken abgeröstet werden, so ist natürlich die Zusammensetzung der entweichenden Gase ganz gleichgültig. Man bedient sich dann gewöhnlicher Flammöfen mit einfacher Sohle, oder um Raum und Kohlen zu sparen, mit zwei Sohlen übereinander, und lässt die entweichende schweflige Säure mit den Feuerungsgasen durch die Kamine entweichen. Doch werden auch solche Gase zuweilen benutzt, z. B. auf der Sternerhütte bei Linz a. Rh.<sup>1)</sup> und zu Ampsin in Belgien auf den Alaunwerken der Herren de Laminne<sup>2)</sup>. Da das Verfahren der Alaungewinnung *mittels schwefliger Säure* an letztgenanntem Orte weniger bekannt sein dürfte, so möge hier eine kurze Beschreibung folgen.

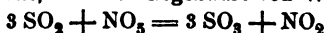
Die abgehenden Gase von vier Blenderöstöfen treten in Kanäle aus Alaunschiefer, welche sich in vielfachen Windungen an einem mehrere hundert Fuss hohen Bergabhang hinaufziehen. Die Kanäle sind ca. 200 M. lang, 110 Centimeter hoch und 80 Centimeter breit, und münden in keinen Kamin. Oberhalb und seitlich der Kanäle wird losgehackter Alaunschiefer in 2 M. hohen Schichten angehäuft. Die Absorption des Gases ist vollständig und kein Geruch von schwefliger Säure wahrnehmbar. Nach jahrelanger Berührung mit den Gasen hält man den Alaunschiefer für hinreichend aufgeschlossen, hackt aus den alten Bauten ca. 38 Kubikmeter pro Tag los und bringt dann die Massen in eine Auslaugerei. Die Laugen werden entweder auf schwefelsaure Thonerde verarbeitet oder unter Hinzufügung von schwefelsaurem Ammoniak eingedampft, aus welcher Lösung dann der Alaun herauskrystallisirt. Die tägliche Produktion beträgt ca. 1000 Kilogramm schwefelsaure Thonerde und 5000 Kilogramm Alaun. Die Anlagen sind sehr schön und grossartig, und die Benutzung der schwefligen Säure zu den oben beschriebenen Fabrikationen ist eine sehr zweckmässige, aber natürlich eine rein locale, da der Alaunschiefer nur wenig verbreitet ist. Die Röstung der Erze wird durch diese Verwendung der schwefligen Säure durchaus nicht beeinträchtigt, und die Zusammensetzung der Röstgase übt keinen nachtheiligen Einfluss auf die Fabrikation aus.

Bei anderweitigen Benutzungen der aus den Röstöfen entweichenden

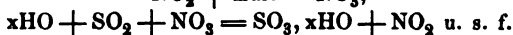
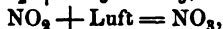
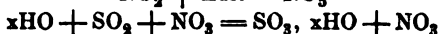
1) Jahresbericht 1857 p. 59; 1866 p. 107 und 1867 p. 165. (Vgl. auch Jahresbericht 1858 p. 92.)

2) Jahresbericht 1864 p. 270.

Gase muss man deren Zusammensetzung eine besondere Aufmerksamkeit schenken, und besonders, wenn dieselben zur Schwefel- oder Schwefelsäurefabrikation verwendet werden sollen. Um Schwefel darzustellen, leitet man schweflige Säure über glühenden Koks. Es erhellt leicht, dass bei armen Gasen der Schwefel sehr theuer kommen muss. So enthalten beispielsweise die Gase aus einem Blenderösten nur 0,5 bis 1,0 Volumprocent schweflige Säure, ausserdem Kohlensäure und einen grossen Ueberschuss an atmosphärischer Luft. Der Aufwand von Koks und Kohlen bei der Darstellung von Schwefel mit solchen Gasen hat sich auch als überaus gross herausgestellt. Der überschüssige Sauerstoff oxydirt die Koks zu Kohlensäure, und die Kohlensäure der Verbrennungsgase wird zu Kohlenoxydgas reducirt. Verschiedene in England ausgeführte Versuche, diese Schwefelfabrikation aus solchen Röstgasen vorzunehmen, mussten aufgegeben werden. Aber auch mit concentrirten Gasen bis zu 10 Volumprocent schwefliger Säure ist eine vortheilhafte fabrikmässige Darstellung von Schwefel noch nicht gelungen. Es wird auch da noch ein zu beträchtlicher Ueberschuss von Luft auf Kosten von Koks in Kohlensäure verwandelt; ferner sind Kohlen erforderlich, um die Koks glühend zu erhalten, der sich bildende Schwefel ist sehr fein zertheilt und daher schwer aufzufangen, und ein anderer Uebelstand ist nach dem Verf. der, dass bei diesem Process Kohlenoxysulfid sich bildet, welches das Ausbringen sehr beeinträchtigt. Eine andere wichtige Anwendung der schwefligen Säure der Röstgase ist bekanntlich die zur Darstellung von Schwefelsäure. Diese Säure entsteht, wenn schweflige Säure mit Salpetersäure, Luft und Wasserdampf in bleierne Kammern geleitet wird, sie sammelt sich dort als verdünnte Schwefelsäure von 50° B. (= 104° Tw.) = 1,5 spec. Gewicht. Betrachtet man den Gang der Schwefelsäurefabrikation genauer, so wird man leicht einsehen, dass die Construction der Oefen, welche die schweflige Säure liefern sollen, von der grössten Wichtigkeit ist. Wenn 100 Kilogr. Schwefel zu schwefliger Säure verbrennen, so sind 100 Kilogr. Sauerstoff (O) nöthig, dann weitere 50 Kilogr. Sauerstoff, um Schwefelsäure zu bilden. Würden diese 50 Kilogr. Sauerstoff nur vom Salpeter geliefert, so wären dazu 186 Kilogr. Salpeter nöthig. In der Praxis sind aber nur 7 Kilogr. erforderlich. Der Chemiker kann wohl im Laboratorium die schweflige Säure mit Salpetersäure oxydiren, der Industrielle aber darf dies aus ökonomischen Rücksichten nicht thun. Er muss, wenn auch indirect, mit Luft oxydiren und sich solche Gase verschaffen, bei welchen er nur ein Minimum von Salpeter braucht. Der Process in den Bleikammern (durch die Untersuchungen von R. Weber<sup>1)</sup> festgestellt) beginnt damit, dass bei Gegenwart von Wasserdampf aus



entstehen, dann folgen folgende Reactionen



1) Jahresbericht 1864 p. 157; 1866 p. 114; 1867 p. 166.

Aus diesen theoretischen Formeln lassen sich nach dem Verf. für die Praxis wichtige Folgerungen ziehen:

α) Damit die Oxydation von Stickoxydgas zu salpetriger Säure sich beim Durchgang der Gase oft wiederholen kann, giebt man den Bleikammern eine lang gestreckte Form.

β) Die Gase dürfen nicht zu reich an schwefliger Säure sein, da sonst Luft zur Regeneration von Stickoxydgas fehlen würde.

γ) Die Gase dürfen aber auch nicht zu arm an schwefliger Säure sein, da sonst im Verhältniss zu guten Gasen bei gleichem Kammervolumen und gleicher Geschwindigkeit der Gase nur wenig Schwefelsäure mit grossem Salpeteraufwande gebildet würde.

Zum Beweise denke man sich in einem Falle reiche und im zweiten Falle arme Kammergase bei gleicher Geschwindigkeit die gleich grossen Raumabschnitte *ABC* etc. einer Bleikammer durchstreichen, so muss in beiden Fällen eine gewisse Concentration von salpetriger Säure im Gasgemenge vorhanden sein, da sonst die Schwefelsäurebildung zu unvollständig erfolgen würde. Im ersten Falle mögen die Gase 9, im zweiten 2 Volumprocente schweflige Säure enthalten. Es bilden sich also im ersten Falle im Raum *A* 9 Theile Schwefelsäure, während im zweiten in *A* nur 2 Theile Schwefelsäure entstehen. Auf dem Wege von *A* nach *B* haben im ersten Falle 9 Raumtheile Stickoxyd Gelegenheit, sich zu regeneriren, während im zweiten nur 2 Raumtheile Stickoxyd zu salpetriger Säure oxydirt werden können; 7 Raumtheile salpetriger Säure sind im zweiten Falle bei dem geringen Gehalte an schwefliger Säure gar nicht reducirt worden, und geht eine Menge Gas als salpetrige Säure nutzlos von *A* nach *B*; es oxydirt sich in der gleichen Zeit weniger schweflige Säure und wird seltener Stickoxyd aus salpetriger Säure gebildet, daher der grosse Salpeterverbrauch und die geringe Produktionsfähigkeit mit armen Gasen.

Der für Kammergase günstigste Gehalt an schwefliger Säure findet sich berechnet in den neueren Werken über chem. Technologie<sup>1)</sup>. Schon früher übrigens hatte M. Gerstenhöfer in einer interessanten Arbeit Berechnungen über die Zusammensetzung der Kammergase angestellt und diese in einem Manuscripte niedergelegt, welches von vielen Schwefelsäurefabrikanten seiner nützlichen Winke wegen gern benutzt wurde. Es ist von der grössten Wichtigkeit, sich stets durch Proben von der Concentration der Röstgase, d. h. von ihrem Gehalte an schwefliger Säure zu überzeugen. Reich hat das Verdienst, für diese Analysen eine bequeme Methode eingeführt zu haben, wie denn überhaupt die Direktion der Freiburger Hütten in der Schwefelsäurefabrikation viel Vortreffliches geleistet hat. So hat die Cl. Winkler'sche Arbeit<sup>2)</sup> in die Reaktionen der Stickstoffverbindungen beim Austritt aus den Kammern Klarheit gebracht, auch die Schüttöfen sind in Freiberg ent-

1) Z. B. in Ph. Schwarzenberg, Die Technologie der chem. Produkte, Braunschweig 1865 p. 355.

2) Jahresbericht 1867 p. 174.

standen, und ist der Gay-Lussac'sche Apparat in Freiberg wol zuerst am vollkommensten geführt worden.

Als die Schwefelsäurefabrikation in Bleikammern begann, fing man natürlich mit den einfachsten Verhältnissen an; man verbrannte Schwefel. Die Oefen hierzu bestehen meist aus Gussplatten mit einem Steingewölbe überspannt. Die Arbeit kann sehr regelmässig geführt werden, und gelangen constante, reiche Gase in die Bleikammer. Bei dem hohen Preise des Schwefels wurde man bald auf die Schwefelerze aufmerksam und führte dieselben auch in der richtigen Reihenfolge in die Praxis zur Fabrikation von Schwefelsäure ein. Beginnend mit dem Schwefelkies, der in seiner absoluten Reinheit 53 Proc. Schwefel hat, röstete man auch den Kupferkies mit 35 Proc. Schwefel in Mansfeld und Swansea, und Zinkblende mit 33 Proc. Schwefel auf der chemischen Fabrik der Rhenania in Stolberg. Von den gewöhnlichen Schwefelerzen ist nur der Bleiglanz noch nicht in Gebrauch genommen. Derselbe enthält in reinem Zustande nur 13 Proc. Schwefel und in geröstetem Zustande noch 5 Proc., und findet dabei der Uebelstand statt, dass er leicht zusammensintert. Wichtige Aufgaben sind noch bei der Kies- und Blanderöstung zu lösen. Beim ersten Mineral werden nur die Gase benutzt und die Abbrände als werthlos auf die Halde gestürzt; beim zweiten benutzt man nur die Erze zur Zinkfabrikation und lässt die schwefelige Säure in die Luft entweichen. Die Beseitigung beider Uebelstände ist nur eine Zeitfrage.

Betrachtet man nun die verschiedenen zur Schwefelsäurefabrikation dienenden Röstöfen, so ist es klar, dass die Konstruktion sich danach richten muss, ob Stückerze, Graupen oder Schlieche geröstet werden sollen. Die Stückkiese werden auf einfachen Roststäben ohne Kohlen für sich gebrannt, die frischen Stücke oben aufgegeben und die Abbrände unten ausgezogen. Bei schwefelreichen Erzen ist die Kiesschicht niedrig (40 Centimeter), bei armen hoch (bis 60 Centimeter). Schachtförmige Oefen (Kilns) werden besonders in England, auf dem Harz und in Freiberg angewendet. Ueber die Grösse des Rostes herrscht noch kein bestimmtes Verhältniss; in deutschen Schwefelsäurefabriken brennt man pro 24 Stunden und pro Quadratmeter Rostfläche 203, 232, 217, 282, 294 und 317 Kilogr. Schwefelkies von der Grube Sicilia <sup>1)</sup>. Die Gase haben natürlich eine sehr verschiedene Concentration und variirt auch der Salpeterverbrauch bedeutend. Das Entleeren der Stückkiesöfen geschah früher dadurch, dass die Arbeiter mit langen Haken die Abbrände unten auskratzten, sie verfielen aber hierbei leicht in den Fehler, aus hohen Schichten unausgebrannte schwefelreiche Stücke ausziehen. Erst seitdem drehbare Roststäbe, die aus dem Ofen hervorragen und mit einem Schlüssel bewegt werden, eingeführt sind, ist es möglich, vollständiger abzurösten und Abbrände zu liefern, die nach oberflächlicher Handscheidung nur noch zwischen 1 bis 1,5 Proc. Schwefel enthalten. Solche Abbrände mit ca. 60 Proc. Eisen und einem so geringen Schwefelgehalt können gewiss bei der Darstellung von Roheisen mit verwendet werden. Wenn man nämlich die Blackbänderze näher untersucht, wie sie in Westphalen ver-

1) Jahresbericht 1867 p. 164.

hüttet werden, so findet man, dass dieselben mit 2 bis 4 Proc. Schwefelgehalt vorkommen und nach der Röstung noch 1 bis 2,5 Proc. Schwefel enthalten. Die Röstung dieses Blackbands findet in grossen Stücken statt, bei denen die Luft den eingesprengten Schwefelkies gar nicht genügend oxydiren kann. Wenn man solche Erze in Westphalen ohne Nachtheil auf Eisen verschmilzt, dürften doch auch guten Eisenerzen kleine Quantitäten Kiesabbrände mit 1 bis 1,5 Proc. Schwefelgehalt ohne Nachtheil beigemischt werden können. Begründete Abneigung von Seiten der Hohöfen wurde dadurch hervorgerufen, dass chemische Fabriken aus den früheren, jetzt veralteten Oefen, versuchsweise Kiesabbrände an die Eisenhütten geliefert haben, die noch 8—10 Proc. Schwefel enthielten und dadurch natürlich nur schlechte Resultate erzielt werden konnten. Weitere Versuche über die Verwendung der ausgebrannten Schwefelkiese bleiben noch abzuwarten<sup>1)</sup>.

Was die Röstung der Feinkiese betrifft, so werden dieselben gewöhnlich mit Thon gemengt, zu Klütten zusammengeballt und in denselben Oefen, welche für Stückerze dienen, abgeröstet. Die kleinen Graupen werden vielfach fein gemahlen und dann ebenso behandelt und die dickeren Graupen auf engen Roststäben im Stückkiesofen entschwefelt. Ein Ofen, welcher das Rösten von feinen Erzen direct gestatten sollte, war bis vor wenigen Jahren auf der Rhenania in Stolberg in Betrieb, und bestand aus einer Muffel aus feuerfesten Steinen von 9 M. Länge und 2 M. Breite, welche von Feuerungsgasen umspült war. Der Ofen diente hauptsächlich zur Zinkblenderöstung, war viele Jahre im Betrieb und wurde wegen billigeren Preises des Schwefelkieses ausser Betrieb gesetzt. Die Nachtheile des Ofens bestanden in der unvollkommenen Abrüstung der Blende und in den dünnen Gasen, die sowohl bei der Blende, als auch bei der Kiesröstung resultirten. Ein ähnlicher Ofen ist in England unter dem Namen Spence'scher Ofen bekannt, welcher neuerdings mit einer mechanischen Rührvorrichtung versehen sein soll. Verbessert wurde der einfache Muffelofen durch Eugen Godin, dessen Idee erst 1865, nach seinem Tode, in Stolberg ausgeführt wurde. Die Erze passirten, bevor sie auf einer von Feuerungsgasen indirect erhitzten Sohle gelangten, sieben übereinander liegende Platten aus feuerfestem Thon. Die unten abgerösteten Erze wurden ausgezogen, die Beschickung der zweiten Platte auf die erste geschoben, die der dritten auf die zweite u. s. f. und in die siebente Abtheilung frisches Erz eingefüllt. Die Abrüstung in diesem Ofen war gut und die Gase reich an schwefliger Säure, dagegen waren der Arbeitslohn kostspielig und der Gasverlust während des Chargirens bedeutend. Gab man stärkeren Zug, so wurden die Gase durch den Eintritt der Luft bei den Thüren zu sehr verdünnt. Ein ähnlicher Apparat ist in Frankreich unter dem Namen Perret'scher Ofen eingeführt, welcher statt mit Kohlen durch die verlorene Hitze eines Stückkiesofen geheizt wird. Vor etwa acht Jahren wurde in Freiberg der Gerstenhöfer'sche Ofen eingeführt, und machte diese überaus wichtige Erfindung mit Recht Epoche in den Hütten und chemi-

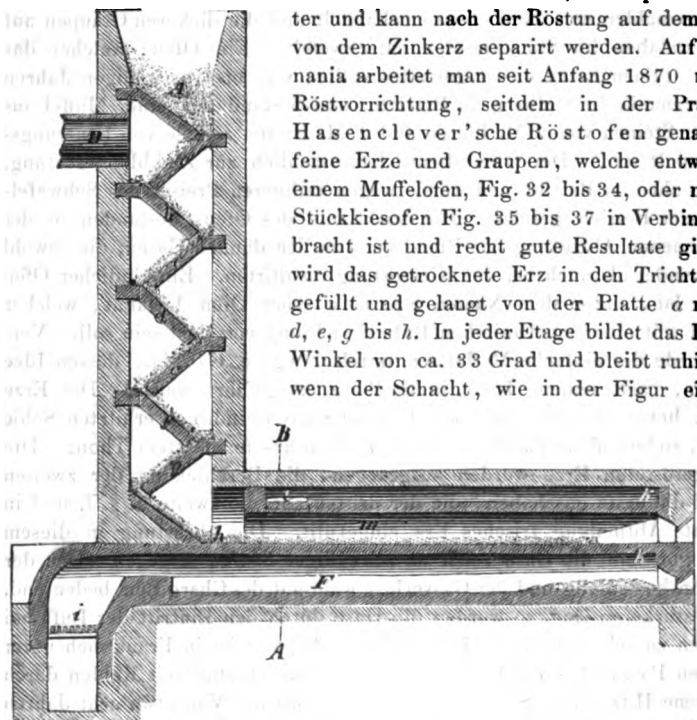
1) Seitdem ist bekanntlich E. Richters Arbeit über obigen Gegenstand erschienen. Vgl. d. Jahresbericht p. 134 u. 208.



schen Fabriken. Als Hauptvorteil des Gerstenhöfer'schen Ofens ist hervorzuheben, dass derselbe auch aus ganz armen Erzen reiche Gase liefert, was für die grössere Ausdehnung der Schwefelsäurefabrikation besonders wichtig ist. Ein Nachtheil des Ofens wäre — nach dem Verf. — der Flugstaub, welcher beim Fallen des Erzes von einem Träger zum andern von den Gasen mitgerissen wird. Es sei auch schwer, haltbare Prismen für den Ofen herzustellen, und sind dieselben, einmal zerbrochen, nicht auszuwechseln, ohne den Betrieb des Ofens zu unterbrechen<sup>1)</sup>.

Auf der chemischen Fabrik in Stolberg ist der Gerstenhöfer'sche Ofen seit Jahren für ein Bleikammersystem in Anwendung. Es werden dort solche Erze geröstet, welche aus einem Gemenge von Blende und Schwefelkies bestehen, und bei welchen eine vollkommene Abröstung nicht verlangt wird. Beide Mineralien haben ein fast gleiches specifisches Gewicht und

Fig. 32.  
Schnitt G H.



sind daher in der Aufbereitung sehr schwer zu trennen. Aber bei unvollkommener Röstung bläht sich Schwefelkies auf, wird specifisch leichter und kann nach der Röstung auf dem Setzsieb von dem Zinkerz separirt werden. Auf der Rhennania arbeitet man seit Anfang 1870 mit einer Röstvorrichtung, seitdem in der Praxis der Hasenclever'sche Röstofen genannt, für feine Erze und Graupen, welche entweder mit einem Muffelofen, Fig. 32 bis 34, oder mit einem Stückkiesofen Fig. 35 bis 37 in Verbindung gebracht ist und recht gute Resultate giebt. Es wird das getrocknete Erz in den Trichter A eingefüllt und gelangt von der Platte a nach b, c, d, e, g bis h. In jeder Etage bildet das Erz einen Winkel von ca. 33 Grad und bleibt ruhig liegen, wenn der Schacht, wie in der Figur einmal ge-

1) Wir erhalten von Freiberg aus die Mittheilung (unter'm 22. October 1871), dass eine Auswechselung der zerbrochenen Prismen im Gerstenhöfer'schen Ofen allerdings und zwar ohne Schwierigkeit ausführbar ist. D. Red.

füllt ist. In dem Maasse aber, als bei *h* durch Drehen an einer Walze Erz fortgenommen wird, schiebt es sich aus dem Trichter auf die Platten nach und bildet in gleichmässiger Bewegung während des Herabrieselns stets neue

Fig. 33.  
Grundriss.

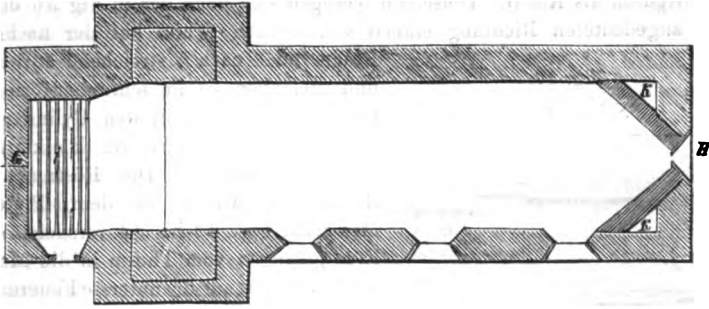


Fig. 35.  
Längenschnitt.

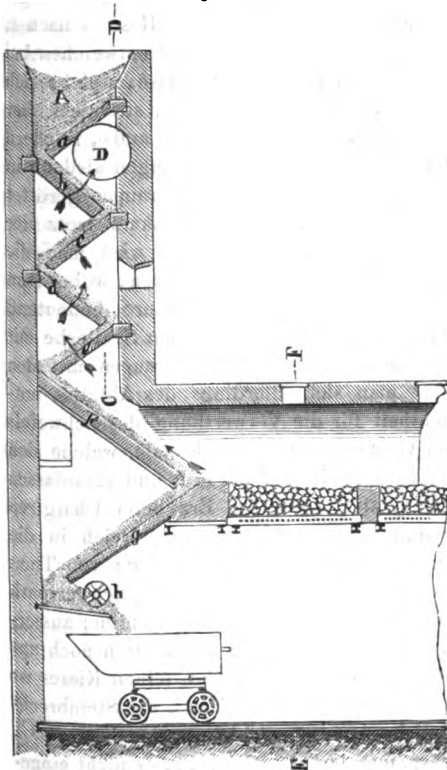


Fig. 34.

Schnitt A B.

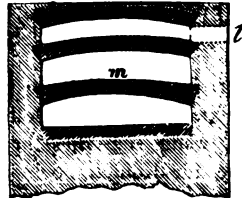
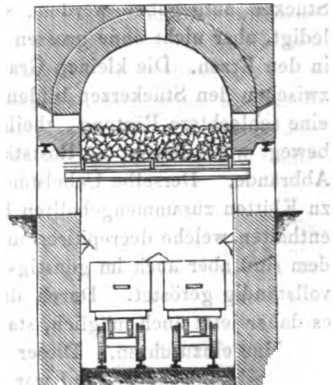


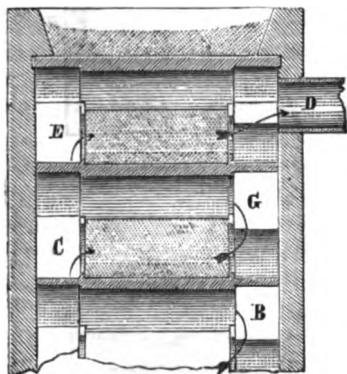
Fig. 36.

Schnitt E F.



Oberflächen. Diese Bewegung der Erze durch den Ofen findet nicht continuirlich statt; bei armen Erzen, welche sich schwer rösten lassen, wird weniger als bei reichen Schwefelverbindungen durch den Ofen durchgesetzt. Der Neigungswinkel der Platten mit der Horizontalen ist mit 38 Grad eingezeichnet. Der Raum unterhalb der Platten und oberhalb des Erzes dient den Röstgasen als Kanal. Dieselben bewegen sich nach der in Fig 36 durch Pfeile angedeuteten Richtung einmal von *B* nach *C* und auf der nächsten

Fig. 37.  
Schnitt C D.



Etage von *G* nach *E* streichend aufwärts, und gelangen so in schraubenförmiger Bewegung endlich in den Cylinder *D*, durch welchen sie in die Bleikammer abgeführt werden. Die Röstung von Zinkblende wurde in dem Plattenofen nach Fig. 32 bis 34 versucht. Die Erze gelangen vom Thurm in die Muffel *m* und von dort auf die unterste Feuerungssohle *F*, wo die letzten Theile Schwefel sich mit Kohlengasen mischen und dem Kamine zugeführt werden. Die Feuerungsgase bewegen sich vom Roste *i* nach *k*, umspülen die Muffel und entweichen bei *l* in den Fuchs. Die Gase, welche sich in der Muffel entwickeln, streichen über die Platten *g*, *f*, *e*, *d*, *c*, *b* und *a*, reichern

sich dort in ihrem Gehalte an schwefliger Säure an und gelangen alsdann in die Bleikammer. In demselben Ofen können auch feine Kiesgrauen geröstet werden, wenn sich dieselben so billig stellen, dass der Ankauf trotz der Ausgabe für Kohlen noch gewinnbringend ist. Gewöhnlich wird man die feinen Schwefelkiese in einem Ofen nach Fig. 32 bis 34 rösten, wobei man den Vortheil hat, dass sich das Ausbringen an Schwefelsäure bedeutend steigert. Wenn nämlich die beim Zerklopfen sich bildenden Schlieche mit Thon zu Klütten zusammengeballt und geröstet oder die Grauen mit den Stücken aufgegeben werden, so hat man sich allerdings des Abfalles entledigt, aber nicht ohne grossen Nachtheil für die Verwerthung des Schwefels in den Erzen. Die kleinen Grauen verstopfen theils die Kanäle, welche sich zwischen den Stückerzen bilden, hindern den Zutritt der Luft und veranlassen eine schlechtere Röstung, theils fallen sie, wenn das Erz beim Chargiren bewegt wird, durch die Roststäbe und gelangen noch schwefelreich in die Abbrände. Derselbe Uebelstand tritt ein, wenn die mit Zusatz von Thon zu Klütten zusammengeballten Kiese Beimischungen, wie Blende, Schwerspath enthalten, welche decrepitiren und ein Zerfallen in Staub herbeiführen; ausserdem sind aber auch im günstigsten Falle die Abbrände der Klütten noch unvollständig geröstet. Durch die bessere Verwerthung des feinen Kieses ist es daher jetzt auch möglich, statt des Klopfens mit der Hand, die Steinbrechmaschine einzuführen. Dieser nützliche Apparat zerkleinert den Kies zu  $\frac{1}{7}$  des Kiesklopferlohnes, und war bisher nur deshalb in der Praxis nicht einge-

führt, weil er von 100 Stückerz 20 unter 12 Mm. Korngrösse liefert, während beim Klopfen mit der Hand nur 10 Proc. dieses feinen Erzes resultiren.

Der oben beschriebene Ofen verbrennt pro 24 Lt. auf den Platten 12 bis 15 Ctr. Kies von 0,1 bis 12 Mm. Korngrösse auf dem Roste in den 4 Abtheilungen 60 Ctr. Soll mehr Feinkies gebrannt werden, so muss man mehr Thürme bauen, so dass wenn die Zahl der Abtheilungen des Stückkiesofens mit der der Plattenthürme gleich ist, ebenso viel Feinkies als Stückerz abgeröstet werden kann. 100 Pfd. I. Qual. Schwefelkies der Grube Sicilia geben in der beschriebenen Weise verbrannt 150 Pfd. Schwefelsäure von 60° B. 1).

Kast und Bräuning<sup>2)</sup> besprechen in ihren „Mittheilungen über die Freiburger Hüttenprocesse“ die in Freiberg üblichen Röstöfen, namentlich die Schüttöfen Gerstenhöfer's. Wir lassen die völlige Zuverlässigkeit der Angaben genannter Herren in Hinsicht auf die Röstöfen dahin gestellt (von anderer Seite gehen uns nämlich von Freiberg mit dem Nachstehenden nicht ganz übereinstimmende Notizen zu. d. Red.) und geben wörtlich die Mittheilungen der Verf. wieder:

„Die Mangelhaftigkeit der Schüttöfenröstung, verbunden mit localen, der Stöckelröstung günstigen Verhältnissen, haben die Veranlassung gegeben, dass diese Art der Röstung auf der Halsbrückner Hütte noch in ziemlicher Amdehnung beibehalten ist, während man sie auf der Muldener Hütte vollständig beseitigt hat. Zur Stöckelröstung kann man kiesige Schlieche verwenden, die bereits so bleihaltig sind, dass sie für sich in Schüttöfen nicht abgeröstet werden können, weil sie sintern würden. Die Schlieche werden mit 5 Proc. Thon angebatzt. Dies geringe Quantum würde jedoch nicht genügen, wenn man dem Thone nicht vorher durch Zusatz der angesäuerten Mutterlaugen von der Kupferextraction mehr Bindekraft verliehe. Bei der Auflösung des silberhaltigen Kupfersteines scheinen die Mutterlaugen denn doch ziemlich eisenreich auszufallen, so dass sie nicht so oft repetirt werden können, als dies bei der Auflösung des silberhaltigen Kupfers der Fall ist. Die Verwendung dieser Laugen zur Stöckelförmerei war eine ganz angemessene und erwünschte Verwerthung der darin enthaltenen gemischten Vitriole. Um die Stöckel haltbarer zu machen, muss die ohnehin saure Lange mit Schwefelsäure noch mehr angesäuert werden, so dass der Anbatzthon etwas aufgeschlossen wird. Die Stöckel werden unter Benutzung der Ueberhitze verschiedener Apparate scharf getrocknet; sie rösten alsdann in den Kilns sehr gut auf 7 bis 8 Proc. Schwefel ab und werden nur ausnahmsweise in Stadeln noch nachgeröstet. Obgleich man auf der Hals-

1) H. Grüneberg hielt am 10. Oct. 1870 einen Vortrag in dem Cölner Bezirksverein deutscher Ingenieure über den Röstofen von Hasenclever und Helbig und glaubt, „dass durch diesen Ofen allen Anforderungen Genüge geleistet und allen Schwierigkeiten, welche sich seither beim Röstprocesse einstellten, entgegengearbeitet ist.“

2) Kast u. Bräuning, Zeitschrift für Berg-, Hütten- u. Salinenwesen 1870 XVIII p. 185; Berggeist 1871 Nr. 28 p. 170; 35 p. 217; Berg- u. hüttenm. 1871 p. 244.

brückner Hütte jugendliche Arbeiter zu billigen Lohnsätzen zur Verfügung hat, so kostet 1 Ctr. Erz auf die angegebene Weise auszubätzen doch immer  $2\frac{1}{2}$  Sgr. In grosser Ausdehnung wird man die Stöckelröstung deshalb nur da verwenden, wo sie durch locale Verhältnisse — Vorhandensein von Mutterlaugen, die schlecht verwerthbar sind, Ueberhitze zum Trocknen, billige Arbeitskräfte — begünstigt wird. Handelt es sich jedoch darum, in Ermangelung von Schüttöfen kleinere Quantitäten kiesiger Schlieche abzurösten, so dürfte die Stöckelröstung nicht gerade zu verwerfen sein. Die Condensationskanäle, in denen die Gase aus den Kilns und Schüttöfen circuliren, haben eine ziemlich bedeutende Ausdehnung erlangt, da es von Wichtigkeit ist, die Gase, bevor sie in die Schwefelsäurekammern gelangen, so viel als irgend möglich, von der arsenigen Säure zu reinigen. Die Kanäle werden aus getheerten Ziegeln hergestellt, welche der Einwirkung der schwefligen Säure am besten widerstehen. Die Condensationskammern deckt man mit eisernen Platten, eines Theils um eine bessere Abkühlung zu erlangen, andern Theils, weil eine Gewölbeconstruction bei den sauren Gasen wenig widerstandsfähig sein würde. Unterirdische Kanalverbindungen vermeidet man so viel als möglich, weil dadurch die Zuführung erschwert wird, und weil die Feuchtigkeit die Absorption der schwefligen Säure und die Zerstörung des Mauerwerks befördert. Man ist in neuerer Zeit sogar darauf gekommen, Bleikammern zur Condensirung der in Rede stehenden Gase anzuwenden. In diese Kammern, welche sehr gut abkühlen, leitet man die Gase jedoch erst, nachdem sie in den gewöhnlichen Kanälen circulirt haben. Wollte man das ganze System aus Bleikammern construiren, so würde die Anlage zu theuer werden. Durch die angedeuteten Mittel hat man es erreicht, dass die schwefligsauren Gase vollständig abgekühlt den Schwefelsäurekammern zugeführt werden.“

Ueber den in Nevada angewendeten Röstofen von Bailey ist eine kurze Notiz<sup>1)</sup> erschienen; nach dieser werden die Erze durch mit Knieröhren verbundene Ventilatoren nebst Luft getrieben, welche durch eine seitliche Feuerung erhitzt werden. Das Erz wird dann aus dem letzten Ventilator in einen Kasten geblasen, aus welchem es nach unten in die Amalgamirmühlen gelangt, während durch ein Rohr die Röstgase ab und in Wasser geführt werden.

Die Verhüttung der Röstrückstände (Kiesabbrände) hat E. Richters<sup>2)</sup> zum Gegenstand einer eingehenden Besprechung gemacht, über welche Seite 134 referirt wurde.

P. Schweitzer<sup>3)</sup> veröffentlichte eine Abhandlung über die Einwirkung der schwefligen Säure auf Metalle.

Scott<sup>4)</sup> macht Mittheilungen über schweflige Säure. Zur Dar-

1) Scientif. Press, St. Francisco 1871 Vol. 22 Nr. 19; Berg- und hüttenmänn. Zeit. 1871 p. 248.

2) E. Richters, Dingl. Journ. CXCIX p. 292; Berggeist 1871 Nr. 26 p. 158; Chem. Centralbl. 1871 p. 235; Chemic. News 1871 Nr. 592 p. 155.

3) P. Schweitzer, Chemic. News 1871 Nr. 604 p. 293.

4) Scott, Pharm. Journ. and Transactions 1869 XI p. 217; Vierteljahrsschrift für prakt. Pharm. XX p. 460; Polyt. Centralbl. 1871 p. 984.

stellung derselben durch Erhitzen von Kohle mit Schwefelsäure wendet man letztere am besten mit einem Gehalt von  $\text{SO}_2$  von 74 Proc. (= 1,825 spec. Gewicht) an. Nimmt man stärkere Schwefelsäure, so redocirt sich ein Theil derselben vollständig zu Schwefel, der beim Operiren in Eisen zur Bildung von Schwefeleisen Anlass giebt. Wendet man dagegen die Säure verdünnter an, so tritt Schwefelwasserstoff auf. Soll das Präparat vollkommen rein werden, so setzt man dem Waschwasser zweckmässig schwefligsaures Bleioxyd oder grob zerkleinerte Kohle zu. Zu den meisten Zwecken reicht eine 5procentige schweflige Säure hin. Die nachstehende Tabelle enthält die specifischen Gewichte der wässerigen schwefligen Säure von 0,5 bis 10,0 Proc. Gehalt bei  $+ 15^\circ \text{C}$ .

Procentgehalt an $\text{SO}_2$	Specifisches Gewicht	Procentgehalt an $\text{SO}_2$	Specifisches Gewicht	Procentgehalt an $\text{SO}_2$	Specifisches Gewicht
0,5	1,0028	4,0	1,0221	7,5	1,0401
1,0	1,0036	4,5	1,0248	8,0	1,0426
1,5	1,0085	5,0	1,0275	8,5	1,0450
2,0	1,0113	5,5	1,0302	9,0	1,0474
2,5	1,0141	6,0	1,0328	9,5	1,0497
3,0	1,0168	6,5	1,0353	10,0	1,0520
3,5	1,0194	7,0	1,0377		

Rud. Weber<sup>1)</sup> stellte eine Verbindung von Schwefelsäure mit Salpetersäure dar in einer Arbeit, die sich eng an die früheren Arbeiten des Verf.'s über die Bleikammerkrystalle<sup>2)</sup> anschliesst. Um die in Rede stehende Verbindung hervorzubringen, liess W. Schwefelsäureanhydrid auf trockne salpetersaure Salze einwirken. Die hierbei eintretende Reaktion liess auf die Entstehung einer derartigen Verbindung schliessen; es gelang indessen nicht, dieselbe auf diesem Wege im isolirten Zustande darzustellen. Es wurde versucht, die Verbindung dieser Säuren durch Einwirkung von Schwefelsäureanhydrid auf möglichst concentrirte Salpetersäure hervorzubringen. Dieser Process hatte zwar nicht den Erfolg, dass eine wasserfreie Verbindung von Schwefelsäure und Salpetersäure erhalten wurde, aber es entstand hierbei ein krystallisirter, im reinen Zustande darstellbarer Körper, welcher als eine Verbindung dieser Säuren vereinigt mit Schwefelsäurehydrat angesehen werden kann. Zur Darstellung dieser Verbindung im isolirten, reinen Zustande hat nun W. folgenden Weg eingeschlagen: In einen Glascolben, welcher concentrirteste, von nitrosen Dämpfen möglichst befreite Salpetersäure enthält, und welcher mit Eis oder mit Wasser gut gekühlt ist, leitet man langsam und vorsichtig Dämpfe von wasserfreier Schwefelsäure. Die Reaktion findet unter starker Wärmeentwicklung statt, weshalb es nothwendig

1) Rud. Weber, Poggend. Annal. CXLII p. 602; Journ. für prakt. Chemie III p. 366; Dingl. Journ. CCI p. 80; Chem. Centralbl. 1871 p. 388.

2) Jahresbericht 1862 p. 208; 1864 p. 157.

ist, die Dämpfe langsam Zutreten zu lassen und den Kolben, in welchen der Hals der mit Nordhäuser Vitriolöl befüllten Retorte mündet, öfter zu drehen. Wird diese Vorsicht verabsäumt, steigt die Temperatur zu sehr, so kann leicht eine partielle Zersetzung der entstandenen Verbindung und die Bildung anderer, von dem beabsichtigten Produkte nicht trennbarer Körper eintreten. Wenn, wie beschrieben worden, verfahren ist, so zeigen sich an der Wandung des Kolbens nach einiger Zeit Krystalle, welche von der Flüssigkeit wieder aufgelöst werden. Der Inhalt des Kolbens wird bald dickflüssig, ölarartig, und bei einer gewissen Concentration scheiden sich daraus Krystalle ab. Wird der Process dann unterbrochen, der Kolben nach sorgfältigem Verschlusse sich selbst überlassen, so sondern sich nach vollständigem Erkalten aus der syrupdicken Masse noch grössere Mengen von Krystallen ab; oft findet selbst ein Erstarren der ganzen Masse statt. Es ist nicht leicht, den geeigneten Zeitpunkt der Unterbrechung des Processes zu finden, weil die Ausscheidung der Krystalle erst nach mehreren Stunden erfolgt. Die mit syrupdicker Mutterlauge durchtränkten Krystallmassen erstarren öfter vollständig, wenn sie behufs Trennung derselben auf einen Ziegelstein gebracht werden. Dieser Umstand erschwert in hohem Grade die Reindarstellung der Krystalle aus jenem Gemische. W. fand es zweckmässig, den Process so zu leiten, dass zuerst eine nach dem Erkalten erstarrende Masse erhalten wird, dieselbe darauf mit einer geeigneten Menge etwas verdünnter Salpetersäure unter gelinder Erwärmung aufzulösen, sodann die Krystallisation eintreten zu lassen. Die mit Flüssigkeit imbibirte Krystallmasse wird auf einem ausgetrockneten, porösen Ziegelsteine ausgebreitet, welcher über eine mit Schwefelsäure gefüllte Schale gelegt und mit einer Glasglocke luftdicht überdeckt wird. Nach einigen Tagen erscheinen die Krystalle trocken, glänzend; sie sind von der früher anhaftenden Säure befreit, und es zeigen die bei verschiedenen derartigen Operationen dargestellten Produkte gleiche Zusammensetzung. Einen ähnlichen Weg hat Verf. seiner Zeit zur Reindarstellung der Bleikammerkrystalle eingeschlagen.

Die auf diese Weise dargestellten Krystalle sind farblos, trocken, aber im höchsten Grade zerfliesslich. Das Ablösen derselben von dem Steine (am besten mit einem Platinbleche auszuführen) und das Einbringen in Gefässe muss deshalb möglichst rasch ausgeführt werden. Sie lösen sich unter Erwärmung in Wasser auf. Jodkalium bringt in der verdünnten Lösung derselben nur eine schwach gelbliche Färbung hervor, wenn bei der Bereitung des Präparats starke Erwärmung vermieden worden ist. Die Verbindung ist demnach bis auf Spuren frei von salpetriger Säure. Beim Erhitzen wird sie zersetzt; es entwickeln sich braune Dämpfe und es sublimirt ein fester Körper, welcher in Jodkaliumlösungen gebracht, grosse Mengen Jod abscheidet und sich wie die bekannte Verbindung von Schwefelsäureanhydrid mit salpetriger Säure verhält. Zur Ermittlung der Zusammensetzung dieser Substanz wurde deren Gehalt an Schwefelsäure, Salpetersäure und Wasser bestimmt. Die Abwägung erfolgte in Glasröhrchen mit eingeschliffenen Glasköpfeln und fand unter den bei der Analyse der Bleikammerkrystalle beobachteten Cautelen statt. Nach dem Ergebnisse der Analyse ent-

sprechen die Mengen der Bestandtheile dieser Verbindung der empirischen Formel:



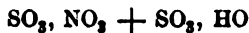
wie solches eine Vergleichung der unter dieser Annahme berechneten Mengen der Bestandtheile und der durchschnittlichen Versuchesresultate ergibt:

	ermittelt	nach der Formel berechnet
Schwefelsäure	66,22	66,40
Salpetersäure	23,44	22,41
Wasser	11,25	11,19
	<u>100,91</u>	<u>100,00</u>

Die Existenz dieser Verbindung setzt ausser Zweifel, dass die stärksten Säuren mit einander verbindbar sind; sie zählt zu den vielen anderen That- sachen, welche die Annahme als unhaltbar erwiesen haben, dass Körper von ähnlichen Fundamentealeigenschaften nur in verhältnissmässig wenigen Fällen mit einander sich vereinigen sollen. Wie dieser Fall erweist, dürfte es viel- mehr nur darauf ankommen, die für eine Vereinigung derartiger Körper gün- stigen Bedingungen herbeizuführen. Der hier betretene Weg wird voraus- sichtlich sich auch für die Herstellung anderer Combinationen dieser Gattung eignen; W. ist damit beschäftigt, ähnliche Verbindungen der Schwefelsäure etc. zu erzeugen. Ueber die Constitution dieser Verbindung lassen sich mancher- lei Ansichten geltend machen und verschiedene Hypothesen aufstellen. Die- ser Körper kann als eine Vereinigung zweier binärer Verbindungen betrachtet werden, als eine Verbindung der Combination der Anhydride von Schwefel- und Salpetersäure mit Schwefelsäurehydrat. Diese Combination wird durch die Formel:



ausgedrückt. Für die Annahme, dass darin Salpetersäure enthalten, spricht der Umstand, dass aus der Auflösung derselben in Wasser salpetersaure Salze erhalten werden können, dass die Substanz in der Wärme sich leicht unter Bildung von salpetrigsauren Verbindungen zersetzt. Bezüglich ihrer Consti- tution hat diese Verbindung Aehnlichkeit mit den Bleikammerkrystallen. Auch diese Verbindung enthält zwei Säuren und Wasser; sie kann als eine Verbindung der Anhydride von Schwefel- und salpetriger Säure, mit Schwefel- säurehydrat, der Formel:



entsprechend, angesehen werden.

Ueber die Wiedergewinnung der salpetrigen Säure in der Schwefelsäurefabrikation<sup>1)</sup> macht G. Lunge<sup>2)</sup> Mittheilung. Während es bis vor wenigen Jahren bei der Schwefelsäurefabrikation noch streitig bleiben konnte, ob es sich mehr lohne, ein gewisses Quantum Sal- peter einfach verloren gehen zu lassen und etwa nur hinter der letzten Kam- mer einen kleinen mit Koks gefüllten Bleithurm aufzustellen, in welchem

1) Vergl. Jahresbericht 1859 p. 174; 1870 p. 168 und 169.

2) G. Lunge, Dingl. Journ. CCI p. 341; Chem. Centralbl. 1871 p. 618; Berg- und hüttenmänn. Zeit. 1871 p. 340; Polyt. Centr. 1871 p. 1501.





obige Dimensionen gegeben.) Die Bleistärke für den Deckel und die Seiten beträgt  $\frac{1}{4}$  Zoll, die für den Boden  $\frac{5}{8}$  Zoll. Der Boden wird nicht unmittelbar auf das Fundament des Mauerwerks gelegt, sondern auf eine etwa 2 oder 3 Zoll dicke Sandschicht. Der Bleithurm ist inwendig ganz und gar mit feuerfesten Ziegeln, doch ohne Bindemittel ausgefüllt. Diese Ziegel müssen der Einwirkung der Säure möglichsten Widerstand leisten, und nach dem Verf. eignen sich am besten dazu die im Norden von Wales (bei Mold fabricirten), obwohl dieselben im Preise höher stehen als die weltberühmten Newcastle'schen Chamottesteine. Solche Ziegel von Wales zeigten, nachdem sie der heissen Säure  $1\frac{1}{2}$  Jahre ausgesetzt waren, sich noch immer vollkommen dicht und klingend. Diese Ausfüllung geschieht folgendermaassen: Der Boden wird mit 3 Zoll dicken Fliessen ausgelegt und die Seitenwände werden durch eine 18 Zoll dicke Mauer von Chamottesteinen geschützt. Auf dieser wölbt sich ein durchbrochenes Gewölbe so, dass es nicht nach den Seiten, sondern nur nach unten drückt. Weiter darüber ist die Schutzmauer zur unteren Hälfte der Höhe 14 Zoll und zur oberen Hälfte 9 Zoll stark. Die innere Füllung des Thurmes über dem Gewölbe geschieht auf das erste Drittel seiner Höhe mit lose eingesetzten feuerfesten Steinen von demselben Materiale, darauf folgen regelmässig geschichtete Quarz- oder Feuersteinstücke und endlich Koks, wozu man von den allerhärtesten Ofenkoks (nicht Gaskoks) verwendet. Der Bleithurm hat unterhalb des Gewölbes, nahe über seinem Boden, ein 2 Fuss weites Eintrittsrohr für die schweflige Säure und dicht unter seiner Decke ein ebenso weites Abzugsrohr für dieselbe. Oberhalb des Bleithurmes befindet sich, von der Decke des Holzgerüsts geschützt, die Einflussvorrichtung der beiden Säuren: Salpeterschwefelsäure aus dem Absorptionsthorne und Kammersäure. Dieselben fliessen, jede für sich, in zwei auf der höchsten Höhe des Thurmes befindliche, dicht nebeneinander stehende, mit Bleiplatten gefütterte Holzkästen, von deren Boden je ein senkrecht abfallendes Rohr in einen darunter befindlichen luftdicht verschlossenen Bleikasten führt. Ausserdem gehen aus diesem Kasten mehrere Abflussrohre nach unten in das Innere des Bleithurmes. Alle diese Rohre führen luftdicht in und aus dem genannten Kasten. Die untere Oeffnung der von oben kommenden Einflussrohre liegt etwas tiefer als die Mündungen der nach unten führenden Abflussrohre. Diese Einrichtung ist nöthig, um ein etwaiges Entweichen von salpetriger Säure zu verhüten. Da nämlich in dem luftdicht geschlossenen Kasten die Mischung der beiden Säuren erfolgt, so wird hier schon salpetrige Säure frei, welche nun aber, da die aus den obersten Gefässen kommenden Bleirohre immer durch das Säuregemisch lutirt sind, nicht nach oben Abzug findet, sondern mit in den Bleithurm gepresst wird und erst aus diesem durch den seitlichen Abzugskanal nach den Bleikammern gelangen kann. Auf der obersten Koksschicht sind, gerade unterhalb der Einflussrohre, für das Säuregemisch flache Chamottesteine gelegt, welche ein Aufspritzen der Säure und dadurch eine bessere Vertheilung derselben veranlassen.

Diese Methode vereinigt die Vortheile der Gay-Lussac'schen Methode mit denen der Kochtrommel. Einerseits gelingt es dadurch die Nitverbindungen vollständig aus der Salpeterschwefelsäure auszutreiben

andererseits vermeidet man den Uebelstand einer bleibenden Verdünnung, wie sie die Säure in der gewöhnlichen Kochtrommel erfährt, indem bei zweckmässiger Aufstellung des Thurmes die Hitze der aufsteigenden Gase ausreicht, die fertige Säure bis zu  $62^{\circ}$ , d. i. bis zu derjenigen Stärke, welche für den Absorptionsturm nöthig ist, zu concentriren. Auf diese Weise wird also sämmtliche Kammersäure gleich auf einen ansehnlichen Concentrationsgrad gebracht, und die Mehrzahl der Fabriken am Tyne verschafft sich ihren ganzen Bedarf an concentrirter Säure auf diesem Wege.

Der Verf. beschreibt ausserdem noch einen etwas abweichend eingerichteten Monte-jus zur Hebung der Säure auf den Absorptionsturm und der aus diesem abfliessenden, sowie der Kammersäure auf den Denitrirungsturm. Dieser Monte-jus besteht aus einem liegenden, kurzen, weiten, gusseisernen Cylinder mit an dem einen Ende angebrachten Mannloche. Oben hat derselbe drei Rohrstutzen, den einen für die comprimirte Luft, den anderen für das bis zum Boden des Monte-jus reichende Steigrohr und den dritten für einen aufgesetzten Bleicylinder, der durch ein einzuschraubendes Kegelventil mit dem Innern des Monte-jus verbunden ist. Neben dem letzteren Cylinder sind seitlich drei gleich hohe Bleicylinder angebracht, welche mit ihm durch Verbindungsröhren communiciren und durch Kegelventile beliebig abgesperrt werden können. Diese sind zur Aufnahme einer der zu hebenden Säuren (concentrirte Säure für den Absorptionsturm, Kammersäure und Salpeterschwefelsäure für den Denitrirungsturm) bestimmt und werden in Thätigkeit gesetzt, je nachdem man die eine oder die andere dieser Säuren heben will. Die drei Cylinder stehen jeder mit einem entsprechenden Vorrathsgefässe in Verbindung, dessen Rand mit dem Rande der Cylinder selbst in gleicher Höhe liegt, sodass ein Ueberlaufen unmöglich ist. Die Cylinder halten sich auf diese Weise immer gefüllt, und durch einfaches Oeffnen des entsprechenden Kegelventils fliessen die Säure in den mittleren Füllungsylinder. Aus diesem wird dann nach Aufschrauben seines Kegelventils die Säure in das Innere des Monte-jus fliessen und kann nach Zuschrauben des Kegelventils durch comprimirte Luft gedrückt werden. In kleineren Fabriken reicht ein Monte-jus für alle drei Säuren aus; in grösseren Fabriken empfiehlt es sich, für jede Säure einen besonderen Monte-jus einzurichten.

Bei der Aufstellung der Thürme muss man darauf sehen, dass der Denitrirungsturm nicht allzuweit von den Kiesöfen entfernt wird. Welches die richtige Entfernung ist, lässt sich schwer sagen und wird wol erst in einigen Jahren mit Sicherheit zu bestimmen sein, wenn man längere Erfahrungen über die Dauer der Thürme hat. Je näher man den Thurm an die Kiesöfen bringt, desto heisseres Gas, bessere Denitrirung und stärkere Concentrirung wird man erreichen. Legt man den Thurm weiter weg, so kühlt sich das Gas schon theilweise ab, ehe es in den Thurm gelangt, und man kann dann nicht mehr so starke Säure erzielen, wird aber dafür auf eine viel längere Dauer des Thurmes rechnen können. Natürlich muss man dann doch noch zum Verdampfen durch Feuer greifen, um die Säure auf die zur Absorption erforderliche Stärke zu bringen, was dann wieder Kosten für separate Feuerung und Reparatur der Abdampfpfanne verursacht. Was die richtige Mitte ist, lässt

sich theoretisch gar nicht feststellen und nur durch Tasten ermitteln. Da manche Fabrikanten also doch gezwungen sind, schliesslich noch zum Abdampfen zu greifen, weil ihre Säure vom Denitrirungsturm vielleicht mit nur 57 oder 58° Baumé kommt, während sie doch für den Absorptionsturm 62° B. haben muss, so beschreibt der Verf. schliesslich noch eine Abdampfpfanne, wie sie ihm unter den vielen beobachteten Formen am zweckmässigsten erschienen ist. Die Abdampfpfannen in England werden nur selten mit Unterfeuerung eingerichtet und zwar ausschliesslich zur Concentration von Verkaufssäure. Selbst der grössere Theil der zum Verkaufe bestimmten und sämtliche zum Verbrache bestimmte Säure wird stets durch Pfannen mit Oberfeuer concentrirt. Die vom Verf. beschriebene Pfanne besteht aus einem einzigen Stück gebogenen Bleiblech von  $\frac{1}{4}$  Zoll Stärke. Sie ist aus einer Platte von 7 Fuss 9 Zoll Breite hergestellt, deren Seitenwände in einer Höhe von  $16\frac{1}{2}$  Zoll aufgebogen sind, so dass eine Breite von 5 Fuss übrig bleibt. Die Länge beträgt 38 Fuss. Die Seitenwände der Pfanne sind mit feuerfesten Steinen ausgesetzt und die ganze Pfanne überwölbt. Der Feuerraum befindet sich an der einen kurzen Seite und ist von dem Raume, in welchem die Pfanne steht, durch einen 1 Fuss breiten Zwischenraum getrennt. Die Flamme schlägt nicht direct über den zunächst liegenden schmalen Rand der Pfanne, sondern dieser ist durch überragende Fliessen geschützt. Ueberhaupt kann die Flamme keine freiliegende Stelle der Bleiwände berühren. Uebrigens ist von aussen her die ganze Pfanne der Luft ausgesetzt und ihr Schmelzen wird dadurch verhütet. Wie bekannt, arbeitet man mit solchen Pfannen in der Regel der Art, dass man continuirlich verdünnte Säure an der Oberfläche einlaufen lässt und concentrirte Säure durch einen Heber oder ein unten angelöthetes Rohr dicht über dem Boden der Pfanne wegnimmt. Findet man, dass diese Säure nicht hinreichend concentrirt ist, so verstärkt man das Feuer oder verringert den Zufluss von verdünnter Säure, oder Beides zugleich.

A. Claus<sup>1)</sup> (in Freiburg) machte die Reaktionen zwischen salpetriger Säure und Harnstoff zum Gegenstand einer eingehenden Untersuchung. Dieselbe ist auch für den technischen Chemiker von Interesse, da zuweilen die Bestimmung der salpetrigen Säure in der Schwefelsäure der Fabriken nach der Methode von Hart<sup>2)</sup> ausgeführt wird, die eine Umdrehung ist der von Millon<sup>3)</sup> vorgeschlagenen Methode der Harnstoffbestimmung. Die Untersuchung von A. Claus zeigt, dass die Reaktion unter verschiedenen Umständen verschieden verläuft.

Gelegentlich des Referates im vorigen Jahresberichte über die Arbeit P. W. Hofmann's<sup>4)</sup>, die Verluste der Salpetersäure bei der Schwefelsäurefabrikation betreffend, ist unterlassen worden zu be-

1) A. Claus, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1871 p. 140; Zeitschrift für analyt. Chemie 1871 p. 226.

2) Vergl. Rud. Wagner, Chem. Fabrikindustrie, Leipzig 1869 p. 590.

3) Vergl. Ch. Gerhardt, Lehrbuch der organ. Chemie, Leipzig 1854 Bd. I p. 476.

4) Jahresbericht 1870 p. 167.

Wagner, Jahresber. XVII.

merken, dass Rud. Weber<sup>1)</sup> (in Berlin) in seiner ausgezeichneten Arbeit über die Vorgänge bei der Schwefelsäurebildung bereits im Jahre 1866 in der Bildung von Stickoxydulgas den Grund mit jener Verluste gefunden hat.

Für Schwefelsäurefabrikation wurden in England folgende zwei Patente ertheilt. Das eine von C. Wigg<sup>2)</sup> in Liverpool (datirt 18. August 1870) besteht in dem Einleiten eines Gemisches von atmosphärischer Luft und Wasserdampf in die Bleikammer, in welcher das schweflige Gas sich befindet. Das andere von D. H. Lowry<sup>3)</sup> in Runcorn, England (datirt 19. August 1870), bezieht sich gleichfalls auf die Oxydation der schwefligen Säure mittelst des atmosphärischen Sauerstoffes, welcher gleichzeitig mit einem Dampfstrahl in die Bleikammern und auch in den Verbrennungsraum des Schwefels geführt wird. Der Vortheil bestehe, heisst es, in der bedeutenden Ersparnis an Salpeter.

H. Deacon<sup>4)</sup> (in Widnes) liess sich (für England) ein Patent auf die Darstellung von Schwefelsäure ertheilen. Das Verfahren (im innigen Zusammenhange mit seiner Methode der Darstellung von Chlor; s. d.) besteht darin, dass man ein Gemenge von schwefliger Säure, Salzsäure und Sauerstoff (oder Luft) mit Wasserdämpfen gemischt über Ziegelstücke streichen lässt, die mit Kupfervitriollösung getränkt sind.

P. Spence<sup>5)</sup> erhielt (für England) ein Patent auf die Darstellung von Schwefelsäure. Nach der (unklaren) Patentbeschreibung wird das schwefelhaltige Eisenoxyd der Laming'schen Masse der Gasreiniger durch Ziegelpressmaschinen in Blöcke geformt, bevor es in den Oefen gebrannt wird. Die Konstruktion der Oefen ist der Art, dass das Material nach dem Calciniren unmittelbar vom Roste in Wasser fallen gelassen wird.

Zum Concentriren der Schwefelsäure durch Eindampfen derselben bei einer unter ihrem Siedepunkte liegenden Temperatur empfiehlt J. Stoddard<sup>6)</sup> aus eigener Erfahrung, die zu concentrirende Säure auf die gewöhnliche Weise in einer Bleipfanne zu erhitzen, und, sobald sie die Temperatur von 149 bis 150° C. erreicht hat, einen Strom atmosphärischer Luft durch sie hindurch zu blasen, während ihre Temperatur mit Hülfe der Pfannenfeuerung auf der angegebenen Höhe erhalten wird<sup>7)</sup>. Mittelst dieses Ver-

1) Jahresbericht 1866 p. 115; 1867 p. 172.

2) C. Wigg, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1871 p. 361; Dingl. Journ. CC p. 335; Polyt. Centralbl. 1871 p. 856.

3) D. H. Lowry, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1871 p. 361; Dingl. Journ. CC p. 335; Polyt. Centralbl. 1871 p. 856.

4) H. Deacon, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1871 p. 532; Dingl. Journ. CC p. 504.

5) P. Spence, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1871 p. 619.

6) J. Stoddard, Chemie. News 1871 Nr. 162 p. 167; Dingl. Journ. CC p. 419; Polyt. Centralbl. 1871 p. 914; Chem. Centralbl. 1871 p. 354.

7) Das nämliche Princip liegt der von W. Gossage construirten Einrichtung zum Concentriren der Schwefelsäure zu Grunde (vergl. A. W. Hofmann, Report by the Juries 1863 p. 16 und Monit. scientif. 1863 p. 411). Ebenso auch dem Cotellet'schen Apparate (vergl. Jahresbericht 1869 p. 169). D. Red.

fahrens lässt sich, ohne dass man die Temperatur viel über  $150^{\circ}$  C. steigern muss, leicht braune Schwefelsäure (*brown vitriol*) von 1,700 spec. Gew. darstellen; ebenso kann man durch dasselbe Verfahren concentrirte Schwefelsäure in einer Bleipfanne bei Anwendung einer Temperatur von ungefähr  $260^{\circ}$  C. gewinnen.

Fr. Bode<sup>1)</sup> (in Freiberg) äussert seine Bedenken gegen vorstehendes Verfahren der Concentration von Schwefelsäure mittelst Erwärms und Durchblasens von atmosphärischer Luft. Um Schwefelsäure von  $60^{\circ}$  B. (1,7 spec. Gew.), deren Siedepunkt zwischen  $190$  und  $200^{\circ}$ , zu erhalten, sei nur eine Erwärmung auf  $185$ — $190^{\circ}$  erforderlich. Nach Stoddard hätte man demnach um  $40^{\circ}$  weniger zu erwärmen. Es sei fraglich, ob die dadurch herbeigeführte Ersparniss (über welche nichts angegeben), nicht durch die zum Durchtreiben der Luft nöthige mechanische Arbeit und die Abkühlung der Schwefelsäure durch die Luft aufgewogen werde. Ferner müsse man, um die Luft möglichst mit Wasserdämpfen zu sättigen, die Blasen durch eine hohe Flüssigkeitsschicht steigen lassen, eine Erhöhung der Bleipfannen über die gewöhnliche Höhe (0,35 Meter) sei aber nachtheilig; ferner würde gewiss durch die durchgeblasene Luft nicht bloss Wasser, sondern auch Schwefelsäure mit fortgerissen. Der andere Vorschlag: 66grädige Schwefelsäure dadurch zu erzeugen, dass man dieselbe in Bleipfannen bis auf  $260^{\circ}$  erhitze und Luft durchblase, sei wol deswegen unpraktisch, weil bei dieser Temperatur das Blei der Pfannen gewiss rasch zerstört und die Schwefelsäure sehr bleiisch ausfallen würde. J. Galletly<sup>2)</sup> behauptet dagegen nach Stoddard's Verfahren gute Ergebnisse erhalten zu haben. Er dampfte wiederholt braunes Vitriolöl in einer Bleipfanne bei  $190$ — $200^{\circ}$  bis zu 1,840 Dichte ein, ohne dass das Blei besonders angegriffen (? d. Red.) worden wäre; das Verfahren mag sich für Schwefelsäuren aus Schwefel, vielleicht aber nicht für solche aus Kiesen anwenden lassen. Ebenso konnten 5 Gallonen braunes Vitriolöl von 1,745 Dichte durch Einblasen von ungefähr  $16\frac{1}{4}$  Kubikfuss Luft bei  $205^{\circ}$  auf die Dichte von 1,830 gebracht werden, wobei der Verlust an Schwefelsäure 11,9 Proc. betrug. Das anfänglich entweichende Wasser enthielt so gut wie keine Schwefelsäure; später hatte es eine Dichte von 1,070.

Ueber die Fabrikation der rauchenden Schwefelsäure in Böhmen<sup>3)</sup> gingen der Redaktion des Jahresberichtes von Egid V. Jahn<sup>4)</sup> (in Pardubitz, Böhmen) nachstehende Notizen zu: „Mehrere Schriftsteller im Fache der chemischen Fabrikindustrie betrachten den bei der Fabrikation der rauchenden Schwefelsäure abfallenden Vitriolstein als entwässerten Eisenvitriol und folgern daraus, dass das Verfahren der böhmischen Mineralwerke kein rationelles sei, da die Hälfte der im Eisenvitriol enthaltenen Schwefelsäure zersetzt wird und verloren geht. Diese Bemerkung wäre vollkommen

1) Fr. Bode, Dingl. Journ. CCI p. 45; Chem. Centralbl. 1871 p. 521.

2) J. Galletly, Chem. News 1871 Nr. 614 p. 106; Dingl. Journ. CCI p. 538; Chem. Centralbl. 1871 p. 602.

3) Vergl. Jahresbericht 1861 p. 161.

4) Eingegangen den 31. August 1871 (dat. Pardubitz den 29./8. 1871).

richtig, wenn der Vitriolstein wirklich die angegebene Zusammensetzung hätte. Derselbe ist aber, im Grossen genommen, jedenfalls als wasserfreies schwefelsaures Eisenoxyd (Ferrisulfat) zu betrachten, da das schwefelsaure Eisenoxydul beim Abdampfen der Lösung und dem Calciniren des Rückstandes Gelegenheit genug hatte, sich höher zu oxydiren. Daher besitzt auch die Lösung des calcinirten Vitriolsteines rothgelbe Farbe und eine stark saure Reaktion. Je nachdem jedoch die Manipulation vollkommen war, sind in dem Vitriolsteine immer noch Antheile von schwefelsaurem Eisenoxydul enthalten, welche die Ursache sind, dass bei Anfang der Destillation schweflige Säure auftritt. Die Manipulation muss daher dahin gerichtet sein, dass der geröstete Vitriolstein möglichst wenig Eisenoxydul enthalte. Durch diesen Sachverhalt erklärt sich auch die in der Praxis vorkommende Ausbeute an rauchender Schwefelsäure, die sehr variabel ist, immer aber grösser, als dies bei wasserfreiem Ferrosulfate sein könnte. Dasselbe beträgt nämlich 34 bis 50 Proc. In den von Staročischen Mineralwerken in

Davidsthal liefern	5788 Zoll-Ctr. Vitriolstein	3163 Ctr. Vitriolöl
Bikov	" 1428 "	5615 " "
Kasnau	" 1543 "	768 " "
Bras	" 41700 "	20860 " "
Vranovic	" 9270 "	8850 " "

Schon diese Zahlen beweisen zur Evidenz, dass der verarbeitete Vitriolstein zumeist Ferrisulfat war und nur in Folge von Manipulationsfehlern noch mehr oder weniger Ferrosulfat enthielt, aber jedenfalls jenes als vorherrschender Bestandtheil angesehen werden muss. Als Beweis lege ich eine Probe gerösteten Vitriolsteines von Hromic bei und könnte im Nothfalle auch andere Proben zur Disposition stellen. In der Industrie-Statistik der österreichischen Monarchie für das Jahr 1858 finden sich zahlreiche Daten über die v. Staročischen Mineralwerke, immer jedoch wird Vitriolstein als wasserfreies schwefelsaures Eisenoxyd bezeichnet. Die höhere Ausbeute an Schwefelsäure ist auch nicht durch das Beschicken der Vorlage mit englischer Schwefelsäure zu erklären, da dieses nur in einzelnen Werken und in beschränktem Masse stattfindet. Nach den hier mitgetheilten Daten wird aber das Ferrosulfat beim Abdampfen der Lösung und dem nachherigen Calciniren des rohen Vitriolsteines nicht bloß entwässert, sondern auch in Ferrisulfat verwandelt, das bei der Destillation dann in seine Bestandtheile zerfällt. Jeder Rückhalt an Ferrosulfat sieht Verluste nach sich. In einigen Mineralwerken (z. B. in Littmits) wird daher aus der Lösung zuerst Eisenvitriol in Krystallen gewonnen und die Mutterlauge auf Vitriolstein, der dann oxydreicher ist, verarbeitet.“

### Schwefelwasserstoffgas.

John Galletly<sup>1)</sup> fand, dass ein Gemisch von Paraffin mit dem gleichen und einem grösseren Gewicht Schwefel, etwas über den Schmelzpunkt des Schwefels erhitzt, Schwefelwasserstoff entwickelt. Diese

1) John Galletly, Chemic. News 1871 Nr. 619 p. 162; Deutsche Industriezeit. 1871 p. 428.

Gasentwicklung dauert bei mässiger Erhitzung der Masse eine ansehnliche Zeit lang stetig fort. Diese Erscheinung empfiehlt Galletly zur Darstellung des Schwefelwasserstoffes für Laboratoriumgebrauch zu benutzen. Wendet man eine Flasche an, die etwa 1 Pfd. des Gemisches enthält, so erhält man einen für mehrtägigen Gebrauch genügenden Gasstrom, dessen Entwicklung man durch Unterbrechung der Erwärmung beliebig aufhören lassen kann. Anstatt des Paraffin lässt sich auch das als Maschinenschmiere übliche schwere Paraffinöl verwenden. (Bekanntlich schlug schon H. Reinsch in Erlangen vor längerer Zeit die Darstellung von Schwefelwasserstoffgas durch Erhitzen eines Gemenges von Schwefel und Fett vor, ferner lehrten die Arbeiten von Anderson<sup>1)</sup> über die Einwirkung des Schwefels auf fette Oele beim Erhitzen, dass auch hierbei Schwefelwasserstoff in reichlicher Menge sich entwickelt. D. Red.)<sup>2)</sup>.

### Schwefelkohlenstoff.

M. Ballo<sup>3)</sup> bringt einige Notizen über das Schwefelkohlenstoffhydrat, in welchen er nachzuweisen sucht, dass Wartha's starrer Schwefelkohlenstoff<sup>4)</sup> mit dem von Duclaux<sup>5)</sup> und Berthelot<sup>6)</sup> entdeckten Hydrat identisch sei. V. Wartha<sup>7)</sup> verwahrt sich dagegen und hält seine ursprüngliche Behauptung aufrecht, nach welcher der starre Schwefelkohlenstoff wasserfrei sei. M. Ballo<sup>8)</sup> replicirt darauf. Wir verweisen bezüglich der Details auf die Originalarbeit selbst und zwar um so mehr, als die Polemik, die sich zwischen den Chemikern der „Schwesterstädte“ Pest und Ofen entsponnen, den Boden der Objectivität, den einzig zulässigen in der Wissenschaft, theilweise verlassen und sich auf das persönliche Gebiet begeben hat, das für die Oeffentlichkeit wenig Interesse bietet.

C. Tuchschiidt und O. Follenius<sup>9)</sup> fanden in Bezug auf die Löslichkeit des Schwefelkohlenstoffs in Alkohol, dass der Angabe in vielen Lehrbüchern entgegen, nach welchen beide Flüssigkeiten in jedem Verhältnisse mischbar seien, Schwefelkohlenstoff mit gewöhnlichem Weingeist nicht in jedem Verhältnisse sich mischen lässt, dass vielmehr beim Zusatz von Schwefelkohlenstoff zu Weingeist ein Sättigungspunkt eintritt, der

1) Vergl. Liebig und Kopp. Jahresbericht 1847/48 p. 570.

2) Das nämliche Princip wurde im vorigen Jahre (Jahresbericht 1870 p. 195) von Champion und Pellet zur Darstellung der Bromwasserstoffsäure empfohlen.

3) M. Ballo, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1871 p. 118; Bulletin de la soc. chim. 1871 p. 41.

4) Jahresbericht 1870 p. 173.

5) Jahresbericht 1867 p. 177.

6) Jahresbericht für Chemie 1856 p. 293.

7) V. Wartha, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1871 p. 180; Chemic. News 1871 Nr. 590 p. 128.

8) M. Ballo, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1871 p. 294.

9) C. Tuchschiidt und O. Follenius, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1871 p. 583; Chemic. News 1871 Nr. 608 p. 34.



um so schneller erreicht wird, je verdünnter der angewendete Weingeist ist. Nur absoluter Alkohol sei mit Schwefelkohlenstoff in jedem Verhältnisse mischbar. Diese Thatsachen schienen den Verf. ein treffliches Mittel abzugeben, Alkohol auf seinen Wassergehalt zu prüfen (siehe Alkoholometrie).

H. Haedicke<sup>1)</sup> bespricht einige neuere Anwendungen des Schwefelkohlenstoffs, namentlich die zur Extraction von fetten Oelen (siehe Oele, fette).

Nach dem Archiv der Pharmacie<sup>2)</sup> erhält man Wachsfirniss durch Auflösen von Wachs in Schwefelkohlenstoff. Derselbe eignet sich zur Darstellung von Wachspapier, indem man ihn mittelst eines Schwammes aufträgt. Auch lassen sich damit Gypsabgüsse überziehen. Durch geeignete Zusätze kann er farbig erhalten werden.

### Sodafabrikation.

Ueber die rotirenden Sodaöfen veröffentlichte G. Lunge<sup>3)</sup> vor zwei Jahren eine Arbeit, die obgleich im Jahresberichte<sup>4)</sup> bereits erwähnt, doch bei dem Interesse, welches der Drehofen in der Sodafabrikation allgemein erweckt hat, nachträglich nun im Auszuge zur Mittheilung gelangt. Die Abhandlung Lunge's ist im wesentlichen der Inhalt eines von R. C. Clapham und H. Allhusen gehaltenen Vortrages über die in Rede stehenden Öfen. Bekanntlich wurden dieselben im Jahre 1853 von Elliott und Russell eingeführt, in der Absicht, durch mechanische Arbeit das zu ersetzen, was seit 1794 durch Handarbeit geschehen war. Aber in Folge der zahlreichen praktischen Schwierigkeiten, welche sich einstellten, realisirten sich die erhofften Ersparungen und anderen Vortheile nicht, und der cylindrische Ofen würde keine weitere Verbreitung gefunden haben, wenn nicht Stevenson und Williamson, Besitzer der *Jarrow Chemical Works*, mit grosser Beharrlichkeit ihn in verschiedener Hinsicht verbessert hätten. Diese Herren haben fünf von den fünfzehn zur Zeit in England arbeitenden Öfen errichtet. Das Princip dieser Öfen — welche nach der Konstruktion von Black, Hawthorn und Comp. zu Gateshead am Tyne in Fig. 38 und 39 dargestellt sind — ist folgendes. Die Beschickung des zu verschmelzenden Materiales wird in einen rotirenden Cylinder eingetragen, welcher aus  $\frac{3}{16}$ zölligem Kesselblech mit einem Futter von feuerfesten Ziegeln besteht, und so aufgestellt ist, dass die Flamme von dem Feuerherde an dem einen Ende des Cylinders bequem durch denselben hindurch und nachher noch über die Flüssigkeit in der Verdampfpfanne am andern Ende streichen kann. Die äusseren Abmessungen des Cylinders sind: 15 Fuss 6 Zoll

1) H. Haedicke, Dingl. Journ. CCI p. 427—432.

2) Archiv der Pharm. (2) CXCVII p. 32; Polyt. Notizbl. 1871 p. 298.

3) G. Lunge, Dingl. Journ. CXIV p. 229; Polyt. Centralbl. 1870 p. 48.

4) Jahresbericht 1869 p. 178.

Länge <sup>1)</sup> und 9 Fuss Durchmesser, die inneren Abmessungen, 13 Fuss 3 Zoll Länge, 7 Fuss 6 Zoll Durchmesser im Centrum und 6 Fuss 6 Zoll Durchmesser an den beiden Enden. In dem Ziegelfutter sind zwei (horizontal laufende) Reihen von Chamotteblöcken angebracht, „Brecher“ (*breakers*) genannt, welche 14 Zoll im Centrum und 9 Zoll an den Enden über dem Futter hervorragen; durch diese wird der Inhalt gründlich gemischt und nach und nach dem Feuer ausgesetzt. Zwischen dem Feuerherde und dem Cylinder ist ein loser Ring angebracht, bestehend aus einer schmiedeeisernen, mit Chamotteziegeln ausgefütterten Bandage, und zwischen dem anderen Ende des Cylinders und der Pfanne ist ein Raum, „Rauchkammer“ genannt, gelassen,

Fig. 38.

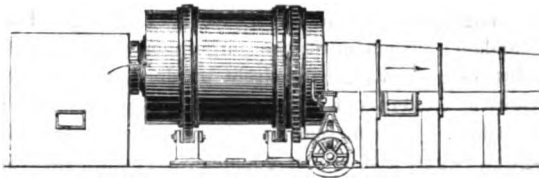
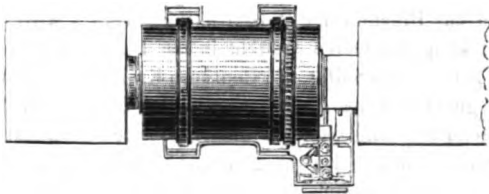


Fig. 39.



damit der grösste Theil der durch den starken Zug fortgerissenen Substanz sich dort absetzen könne, statt in der zu verdampfenden Flüssigkeit. In dem Rauchkanale am anderen Ende der Verdampfpfanne ist ein horizontaler Schieber zur Regulirung des Zuges angebracht, und noch weitere Controle wird durch einen verticalen Schieber gegeben, welcher zwischen Pfanne und Rauchkanal angebracht ist und durch ein nahe an der Maschine aufgehängtes Gewicht balancirt wird. Der Bewegungsapparat ruht auf einer Grundplatte von  $2\frac{1}{2}$  Zoll Dicke; diese ist in fünf Stücken gegossen, welche durch sechs warm aufgezugene schmiedeeiserne Reifen zusammengehalten werden; das Ganze ist auf dem Steinfundament durch zwölf anderthalbzöllige Bolzen befestigt. Auf derselben Grundplatte ist die Dampfmaschine befestigt; sie ist vertical, direct wirkend, mit Umsteuerung versehen; der Dampfeylinder hat 9 Zoll Durchmesser und arbeitet bei 30 Zoll Ueberdruck mit 6 Pferdestärken. Der Ofencylinder macht eine Umdrehung per Minute in der schnellen und eine Umdrehung in fünf Minuten in der langsamen Bewegung. Die schnelle Bewegung wird direct von dem Krummzapfen durch die obere Welle erhalten, an deren Ende eine Schraube ohne Ende angebracht ist, welche ein Zahnrad

1) Alle Maasse in diesem Aufsatz sind englische.

in Bewegung setzt, das mittelst Füßen und Schraubenbölzen an dem Pfannenende des Cylinders befestigt ist. In einigen Fällen sind die Zahnräder in Segmenten gegossen worden; aber wegen ihrer Ungenauigkeit und der Schwierigkeit, die Zahntiefe an den Verbindungsstellen richtig herzustellen, wird ein einziges Gussstück vorgezogen. Die langsame Bewegung wird erhalten, indem man den Frictionskonus an der oberen Welle ausrückt und die untere Rolle einrückt, so dass das Zahnrad und Getriebe an beiden Enden des letzteren in das Getriebe und Zahnrad des ersteren eingreifen. An die Ofencylinder sind zwei gusseiserne Ringe angenietet, deren jeder durch zwei schmiedeeiserne Reifen aus  $1\frac{1}{2}$  zölligem Quadrateisen verstärkt ist. Auf jeden Ring ist eine schmiedeeiserne Bandage aufgezogen, welche auf zwei gusseisernen, mit Spurkränzen versehenen Frictionsrädern läuft, die  $4\frac{1}{2}$  zöllige, durch diagonale Lager unterstützte Axen haben. In einigen Fällen sind die Cylinder-Ringbandagen in einem Stücke aufgezogen worden, indem die Bandagen ausgebohrt und die Ringe abgedreht wurden; aber in Folge von Expansion und Gewicht lockern sich die Bandagen früher oder später, so dass die Bolzen abbrechen. Aus diesem Grunde ist es rathlich, die schmiedeeiserne Bandage in Segmenten mit diagonalen, abgeschliffenen Stössen anzubringen, und die versenkten Bolzen durch ein oblonges Loch in dem gusseisernen Ringe gehen zu lassen, durch welches Mittel die Expansion stattfinden kann, und das Brechen der Bolzen daher verhütet wird.

Die Beschickung der Oefen besteht in der Fabrik von Allhusen und Söhnen aus 22 Centnern Sulfat, 25 Centnern Kreide und 12 Centner Kohle. Das Sulfat wird gleich bei der Ablieferung in den Lagerraum durch ein halbzölliges Sieb geschüttet, und dadurch eine passende Quantität „Kleines“ für den Cylinder ohne besondere Kosten gewonnen. Die Kreide wird in Stücken von mässiger Grösse eingetragen. Die Kohle wird vertheilt; 3 Ctr. werden mit dem Sulfat und 9 Ctr. mit der Kreide gemischt. In der Tagesschicht, wobei die Verdampfpfanne ausgeleert wird, werden fünf, in der Nachtschicht sechs Beschickungen gemacht. Bei voller Arbeit verbraucht man also 12 Tonnen 2 Ctr. Sulfat in 24 Stunden, oder 72 Tonnen 12 Ctr. per Woche von sechs Tagen. Das Arbeitsverfahren ist folgendes: Zuerst werden die 25 Ctr. Kreide und 9 Ctr. Kohle eingetragen, und der Cylinder in die langsame Bewegung versetzt. Nach einer Stunde und 10 Minuten ist die „Verkalkung“ (Verwandlung der Kreide in Kalk) gewöhnlich beendet, was jedesmal durch das Auftreten einer bläulichen Flamme rings um die Arbeitsthür angezeigt wird. Wenn man nun die 22 Ctr. Sulfat und 3 Ctr. Kohle einträgt, so lässt man das verticale Register auf 10 Minuten herunter, um den Zug so viel als möglich zu verringern. Etwa 20 Minuten, nachdem das Register wieder gehoben worden ist, wird die Schmelzung des Sulfates durch die Erscheinung einer hellgelben Flamme um die Arbeitsthür angezeigt; alsdann ändert der Arbeiter sofort die langsame Bewegung in die schnelle um. Eine kleine Thür in dem Gewölbe über der Pfanne gestattet ihm, zu erkennen, wenn die Reaction der Materialien auf einander hinreichend vorgeschritten ist, was er aus ihrer hellen Farbe und zunehmenden Consistenz und auch aus den hellgelben Flammenstrahlen schliesst, die von den Theilen der Schmelze

ausströmen, welche an den „Brechern“ hängen. Dieses Stadium wird gewöhnlich in einer halben Stunde erreicht, und bei seinem Eintreten wird der Ofeneinhalt auslaufen gelassen; die Gesamtdauer für eine Operation ist also durchschnittlich 2 Stunden und 10 Minuten.

Es ist von Interesse, einen praktischen Vergleich der rotirenden mit den gewöhnlichen Sodaöfen anzustellen; da aber Angaben dieser Art immer von vielen localen Umständen abhängen, so muss es erwähnt werden, dass die Vergleichung vorzugsweise aus Beobachtungen und Arbeitsauszügen von Allhusen's Fabrik abgeleitet ist, wo 25 Handöfen und 2 rotirende Öfen vorhanden sind. Alle Beschickungsmaterialien werden in Waggonen und durch Hebewerke gehoben. Was die Constructionskosten betrifft, so kann man die wesentlichen Theile eines rotirenden Ofens folgendermaassen abschätzen. Den Preis des Ofens, einschliesslich des Arbeitergerüsts, aber ausschliesslich der Hebemaschinerie, kann man zu 1500 Pfd. St. annehmen; das Gebäude, Verbindung mit dem Haupt-Zugkanal, Fussboden und Schienen für die Sodawaggonen zu weiteren 500 Pfd. St., zusammen 2000 Pfd. St. (13500 Thlr.). Nach demselben Principe kostet der Handofen 325 Pfd. St., sein Gebäude, Zugkanal und Fussbodenplatten 175 Pfd. St., im Ganzen 500 Pfd. Sterl. (3875 Thlr.). Die Unkosten für Hebung und Eintragung der Beschickung können in beiden Fällen als gleich angenommen werden; aber der rotirende Ofen erfordert Dampf für seine Maschine und Laugenpumpe und einen im Verhältnisse stärkeren Zug, macht also ein grösseres Anlagekapital für Kessel, Zugkanal und Schornstein nöthig. Ein rotirender Ofen im vollen Gange kann per Woche von sechs Tagen 72 Tonnen 12 Ctr. Sulfat verarbeiten, ein Handofen 21 Tonnen 12 Ctr. Aber wenn man Stillstände und Reparaturen in Anschlag nimmt, so überschreitet der erstere nicht 66 Tonnen, während der letztere 21 Tonnen erreicht. Um die Menge des beim Feuern wirklich consumirten Brennmaterials zu erhalten, muss man das Anheizen, das Trocknen der Kreide und die Erzeugung von Dampf in Betracht ziehen. Das Gewicht wird auf diese Art als in beiden Arten Öfen nahezu dasselbe gefunden, nämlich 18 Ctr. Kohle für jede verarbeitete Tonne Sulfat; natürlich variirt es je nach der Qualität der Kohle. Da für den Flammofen die Hälfte der Kreide in Öfen getrocknet und in einer Mühle gemahlen wird, während nur die andere Hälfte direct vom Lager kommt, so hat hierin der Cylinder einen Vorzug von 6 Pence per Tonne Sulfat, welcher sich freilich bis jetzt durch den Unterschied in den Reparaturkosten wieder ausgeglichen hat; denn die Reparaturen-Rechnung vom September 1867 bis Juni 1869 zeigt 1 Shill. 4 Pence gegen 1 Shill. 10 Pence. Der Arbeitslohn für Beschickung ist für beide Öfen ganz derselbe; aber in der Bearbeitung ist eine entschiedene Ersparniss an Lohn im Betrage von 1 Sh. (10 Sgr.) per Tonne Sulfat, da die gegenwärtigen Lohnsätze 2 Sh. 6 Pence für den Handofen und 1 Sh. 6 Pence für den Cylinderofen sind (einschliesslich des Anheizens). Die chemischen Resultate fallen ein wenig zu Gunsten des Cylinderofens aus, was Quantität und Stärke der producirten Soda betrifft, besonders wo man sie kaustisch wäscht, während man in Fabriken, wo man Kreide verwendet, findet, viel kohlensauer Kalk durch den starken Zug in die Verdampfspanne

gerissen wird, und in Folge davon das daraus gezogene Salz sich nicht so gut zur Fabrikation von Krystallsoda eignet, als das aus Handöfen gewonnene. Obwol in den meisten Sodafabriken, in welchen der rotirende Ofen eingeführt ist, die Meinung vorherrscht, dass derselbe ausser seiner allgemeinen Ueberlegenheit über den Handofen namentlich im Falle von Lohnstreitigkeiten einen augenscheinlichen Vortheil hat, so ist doch hinreichende Veranlassung, zu constatiren, dass noch immer Hindernisse existiren, welche modificirt, wenn nicht ganz beseitigt werden müssen, ehe die alten Öfen ganz und gar von den neuen verdrängt werden können. Verbesserungen der letzteren sind entschieden erforderlich, um die Consumption des Brennmaterials und die Reparaturkosten zu verringern, und um die Quantität des verarbeiteten Sulfates und die Qualität der Soda zu erhöhen, und wenn die bislang erfahrenen Schwierigkeiten durch diese Bemerkungen deutlicher an's Licht gestellt worden sind, so geschah dies in der Hoffnung, dass in Folge der dadurch erweckten Aufmerksamkeit sie um so schneller gehoben werden mögen.

So weit der Vortrag von Allhusen und Clapham. An denselben schloss sich nun eine Discussion, aus welcher Lunge folgende Hauptpunkte hervorhebt. Allhusen führte an, dass der Apparat in seiner Fabrik seit zwei Jahren in ununterbrochener Arbeit sei. J. L. Bell (Besitzer der chemischen Fabrik zu Washington bei Newcastle und vielleicht der intelligenteste chemische Fabrikant in Nordengland) theilte mit, dass er einen Cylinderofen in Arbeit habe. Unzweifelhaft sei es an und für sich eine Sache von einiger Bedeutung, dass man die Wirkung von Maschinerie für Handarbeit von nicht ganz gewöhnlicher Art substituiren könne, und bis zu dieser Grenze gebe er bereitwillig zu, dass der rotirende Sodaofen bedeutenden Werth habe. Aber er müsse sagen, dass er mit den Resultaten, welche er einmal in rein chemischer Hinsicht und zweitens in ökonomischer Beziehung erhalten habe, sehr wenig zufrieden sei. Die Schwierigkeiten in der Sodafabrikation, speciell die Reactionen zwischen den verschiedenen Ingredienzen während des Schmelzprocesses im Sodaofen, sind ungemein complicirter Art, und wenn man dies und ausserdem den sehr verschiedenen Geschicklichkeitsgrad der Arbeiter in Betracht zieht, so muss man sich wirklich wundern, dass die Resultate im Allgemeinen doch noch einen hinreichend markirten Charakter von Regelmässigkeit haben. Aber unglücklicherweise ist der Grad derselben weit entfernt von dem, was die Theorie als möglich anzeigt, und er hatte gehofft, dass man durch die Anwendung des rotirenden Sodaofens, wobei irgend welche Unregelmässigkeit in der Arbeit oder Geschicklichkeit vermieden wird, mehr mit der Theorie übereinstimmende Resultate würde erhalten können. Aber in dieser Erwartung sei er durchaus getäuscht worden. Die Qualität des Fabrikates, welches in dem selbstwirkenden Apparat erzielt wird, ist faktisch entschieden nicht besser, als diejenige des Fabrikates aus dem alten Ofen, und im Gegensatze zu den Angaben des vorgelesenen Aufsatzes müsse er leider sagen, dass er bisher noch nicht zu der Ansicht gekommen sei, dass die erhaltenen Resultate denjenigen des alten Ofens gleich stünden. Als er den Ofen in Washington baute, liess er ihn in einem separaten Hause er-

richten und ganz und gar von separaten Arbeitern und Cisternen bedienen, damit das Produkt der einen Art von Ofen unter keiner Bedingung mit dem der anderen Art gemischt werden könne; daher könne er mit Sicherheit, und zwar nach einer etwas längeren Erfahrung als Allhusen, sprechen, und er müsse zu seinem Bedauern sagen, dass das Resultat so sei, wie eben angegeben. Erstens sei er nicht der Ansicht, dass die erhaltene Soda an Qualität und Stärke der nach dem alten Verfahren erhaltenen gleich komme, und zweitens sei dies auch mit einem anderen wesentlichen Erforderniss, nämlich der Ausbente, der Fall. Es ist von der allergrössten Wichtigkeit, dass der Fabrikant aus einer Tonne Sulfat eine ebenso grosse Menge kohlen-saures oder kaustisches Natron erzielt, als er es nach den Lehren der Chemie im Stande sein sollte. Bei den alten Oefen belaufe sich der Verlust auf etwa  $7\frac{1}{2}$  Proc., bei dem rotirenden Ofen aber nach seiner Erfahrung auf etwas mehr. Gegenüber diesen beiden negativen Ergebnissen muss man freilich unzweifelhaft eine kleine Ersparniss an Arbeitslohn in Anschlag bringen. Clapham und Allhusen geben diese zu 1 Sh. per Tonne Sulfat an, und Bell's Calculationen stimmen damit sehr gut überein. Wenn man jedoch diese Zahl in der einzigen Weise in Rechnung bringt, in welcher der praktische Fabrikant es thun darf, so ist das Resultat sehr entmuthigend. Abgesehen nämlich von Reparaturkosten, weil diese bei der Neuheit der Maschinerie noch nicht hinreichend festzustellen sind, braucht man sich nur an die Anlagekosten von 2000 Pfd. St. zu halten. Wenn man nun bedenkt, dass eine Ersparniss von 1 Sh. per Tonne Sulfat nur 178 Pfd. St. für ein ganzes Jahr bedeutet, und dass man dafür ein Anlagekapital von 2000 Pfd. St. aufwenden muss, so ist dies an und für sich nicht sehr verlockend für den Fabrikanten, und noch viel weniger, wenn ein Zweifel darüber besteht, ob die Resultate denjenigen des alten Ofens gleich kommen. Auf diese Bemerkungen Bell's wurde weder von Clapham noch von Allhusen etwas erwidert, und nur noch von dem letzteren, auf eine Anfrage von anderer Seite her, angeführt, dass das Futter aus Chamottesteinen ein Jahr lang und die „Brecher“ drei Monate lang dauern. Aus dem Mitgetheilten kann man sich leicht ein Urtheil über den jetzigen Stand der Frage: ob stehender oder rotirender Sodaofen, bilden. Lunge führt aber doch zur Orientirung noch an, dass bei weitem die meisten Fabrikanten selbst im Tynedistrict nichts von den Cylinderöfen wissen wollen, und dass selbst die Einführer derselben, die *Jarrow Chemical Company* die grössere Hälfte ihres Fabrikates in den gewöhnlichen Oefen herstellen. Er bemerkt, dass er für seinen Theil nur dem beistimmen könne, was aus den Schlusssätzen des Clapham-Allhusen'schen Aufsatzes mit genügender Deutlichkeit hervorgeht: nämlich dass von dem Siege des rotirenden Ofens erst dann die Rede sein kann, wenn entweder dessen Construction oder die Arbeitsweise oder beide zugleich noch weitere Verbesserungen erfahren haben werden.

Lunge behält auch nach Einsicht der Abhandlung von Lamy<sup>1)</sup> diese Ansicht bei, obwol Lamy's Urtheil sehr günstig lautet; dies wird übrigens

1) Jahresbericht 1869 p. 175.

wenig auffallen, da Lamy sich ausschliesslich auf die Angaben eines der Patentträger (Stevenson) beruft, welcher naturgemäss für seine Erfindung eingenommen ist. Lamy's Aufsatz ist von Zeichnungen begleitet, welche einen von Rob. Daglish in Widnes (Lancashire) gebauten Ofen darstellen; diese Zeichnungen sind in Fig. 40 bis 48 der zu diesem Aufsatz gehörigen

Fig. 40.

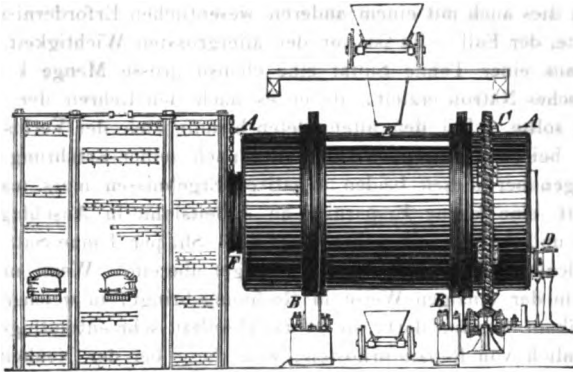
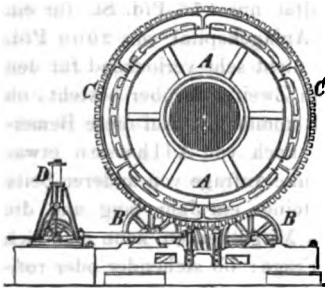
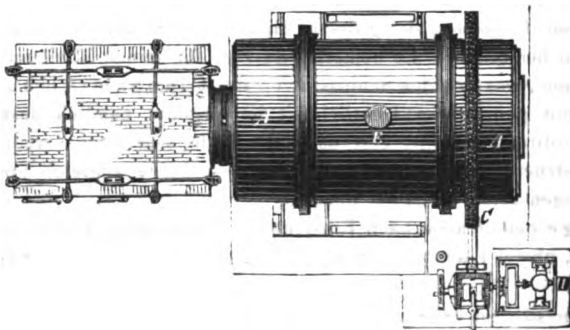


Fig. 41.



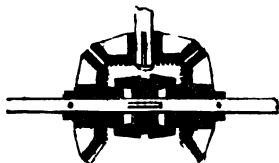
Abbildungen reproducirt; sie können für eine getreue Wiedergabe der von Daglish durch seine Giesserei zu St. Helens in Lancashire in den Handel gelieferten Ofen gelten. Daglish und Black, Hawthorn u. Comp. sind bis jetzt die einzigen Fabrikanten dieser Ofen in England und somit in Europa. Das Princip beider ist natürlich dasselbe; doch scheinen die Details der Construction und mechanischen Vorrichtungen nicht unbedeutend verschieden zu sein. Man bemerkt in dem Daglish'-

Fig. 42.



sehen Ofen (Fig. 40 bis 42) den Cylinder *A*, *A*, die Gleitrollen *B*, das Zahnrad *C*, die Dampfmaschine *D* und das Füllungs- und Entleerungsloch *E*. Lamy macht auch darauf aufmerksam, dass die innere Verkleidung nicht genau cylindrisch, sondern gegen die Mitte zu concav ist; ganz dasselbe geht ja auch aus der Clapham-Allhusen'sehen Beschreibung hervor. Zwischen dem Cylinder und dem Feuerherde auf der einen Seite und der Verdampfpfanne auf der andern Seite ist ein mit Ziegeln ausgefütterter eiserner Ring *F* (Fig. 40), 10 bis 12 Centimeter breit, welcher lose an einer Kette aufgehängt ist, und dazu dienen soll, etwaige Stöße beim Umdrehen des Cylinders nicht auf den Ofen fortzupflanzen. Auch dieser ist von Clapham-Allhusen angedeutet.

Fig. 43.



Die von Lamy beschriebene Arbeitsweise Stevenson's (der *Jarrow Chemical Works* zu South Shields bei Newcastle) weicht ein wenig, aber nur unbedeutend, von derjenigen Allhusen's ab. Man bringt den rothglühenden Cylinder mit der Oeffnung nach oben zum Stehen, und beschickt ihn mit 1370 Kilogr. Kreide und 535 Kilogr. Kohle in kleinen Stücken. Dieses Gemenge lässt man etwa  $1\frac{1}{4}$  Stunde herumgehen, mit je einer Umdrehung in sechs Minuten. Dann setzt man 1220 Kilogr. Sulfat und 227 Kilogr. Kohle zu, und lässt noch eine halbe Stunde mit derselben Geschwindigkeit umgehen, worauf die Masse geschmolzen ist, und die Reaction eintritt. Jetzt lässt man noch eine halbe Stunde lang, und zwar je zweimal in einer Minute umgehen, und dann die Masse in eine Reihe eiserner Waggons auslaufen. Die Dauer der Operation ist somit  $2\frac{1}{4}$  Stunde, oder zehn Operationen in 24 Stunden (im Original steht, natürlich durch einen Druckfehler, 2 Stunden); die Produktion ist 33520 Kilogr. Mischung oder 18000 bis 19000 Kilogr. rohe Soda. (Die verarbeitete Quantität Sulfat, nämlich 12200 Kilogr., stimmt genau mit der Maximalproduktion von Allhusen's Ofen = 12 Tonnen 2 Centner; man sieht aber aus den Angaben des letzteren, dass die Durchschnittsproduktion nicht unerheblich dagegen zurückbleibt.) Lamy zählt als Vortheile des rotirenden Ofens auf: gleichmässiger Hitze, vollständiger Zersetzung des Sulfates, grössere Ausbeute an Soda, bessere Qualität derselben, Ersparniss an Kohle und an Arbeitslohn. Freilich sieht man aus Bell's und eigentlich auch aus Allhusen's Angaben, dass es mit allen diesen Vortheilen nicht viel auf sich hat, und dass selbst die einzige direct erwiesene Ersparniss, die an Arbeitslohn nur unbedeutend ist und kaum die Zinsen des höheren Anlagekapitals deckt. Das letztere wird von Lamy fast ganz so wie von Allhusen angegeben, nämlich 35000 Frs. = 1400 Pfd. St. Lamy selbst führt als Schattenseite die freilich jetzt durch bessere Construction verminderten Betriebsstörungen an, welche bei dem kleineren Umfange der meisten continentalen Fabriken die halbe oder ganze Produktion unterbrechen können. Auch sind die Drehöfen nur dann brauchbar, wenn man mit ihnen Pfannen zur Verdampfung der Solalauge durch offenes Flammfeuer verbindet; doch für



continentalen Fabriken diese Einrichtung viel häufiger als früher. Sollten sich grössere Fabrikanten auf dem Continente doch entschliessen, Drehöfen einzuführen, so würden sie wohl am besten thun, statt kostspieliger Experimente einfach einen Cylinder und Maschinerie von einer der genannten englischen Fabriken kommen zu lassen. —

Zum Zwecke der Verbesserung der Sodafabrikation leitet M. Honigmann<sup>1)</sup> Kohlensäure, erhalten durch Verbrennen von Koks, in die Laugen von kohlensaurem Natron, wobei sich Bicarbonat bildet, das zum grössten Theil aus der Lösung herausfällt. Durch Glühen wird aus dem doppelt-kohlensauren das einfach-kohlensaure Natron erhalten. (Dieses Verfahren wurde am 13. Juni 1870 in England patentirt.)

E. A. Parnall<sup>2)</sup> reinigt die Sodarohblauge mit Zinkoxyd<sup>3)</sup>. Die Lösung von Rohsoda, wie solche bei der Darstellung aus schwefelsaurem Natron erhalten wird, ist mit Schwefelnatrium verunreinigt, und da dieses Schwefeleisen in Lösung hält, so ertheilt es dem Rohnatron eine schmutzige Farbe. Zur Entfernung des Schwefelnatriums wird der Lösung kohlensaures Zinkoxyd, vermengt mit Zinkoxyd, zugesetzt, wodurch unlösliches Schwefelzink und kohlensaures Natron oder Aetznatron gebildet werden. Das Zinkoxyd sowohl als das kohlensaure Salz werden frisch in Anwendung gebracht, so wie man sie durch Präcipitation gewinnt, und nicht erst vorher getrocknet. (Englisches Patent vom 2. Sept. 1870.)

Aus dem kürzlich erschienenen siebenten Jahresbericht von R. A. Smith an das englische Parlament über die Alkali-Acte von 1863 theilt G. Lunge<sup>4)</sup> einige Abschnitte mit als Ergänzung zu seinem früheren Aufsätze über die Construction von Sulfatöfen<sup>5)</sup>.

„Fletcher hat einen Bericht über die neueste Art, Gas für einen offenen Calciniröfen zu verwenden, eingesandt. Als den Herren Johnson in Runcorn (*Runcorn Soap and Alkali Company*) der Vorschlag dazu gemacht wurde, entschlossen sie sich zu dem Versuche und haben grossen Erfolg damit erreicht. Schon jetzt nehmen Andere diese Methode an und modificiren sie. Man findet, dass eine viel vollkommener Condensation der Salzsäure damit erreicht werden kann, als wenn eine der beiden gewöhnlichen Ofenformen (Muffel- oder Flammofen) angewendet wird. In dem gewöhnlichen Flammofen spielt die Flamme direct auf die Beschickung, so dass der Rauch und die Säuredämpfe gemischt abziehen. Wenn mit Kohlen gefeuert wird, so giebt es auch Russ. Der Condensator, welcher die Säure aus diesem Gemisch auswaschen soll, ist mit Ziegeln gefüllt, welche Zwischenräume unter einander lassen. Eine grosse Wassermenge läuft hinunter, um den Russ auszuwaschen und diese Zwischenräume offen zu halten. Dadurch wird die Salzsäure zu

1) M. Honigmann, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1871 p. 133; Polyt. Centr. 1871 p. 326.

2) E. A. Parnall, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1871 p. 361; Polyt. Centralbl. 1871 p. 658.

3) Vgl. Jahresbericht 1855 p. 110; 1861 p. 250; 1866 p. 251.

4) G. Lunge, Dingl. Journ. CCL. p. 80.

5) Jahresbericht 1869 p. 178.

schwach für die Chlorerzeugung und geht meistens verloren. Wenn sie nützlich verwendet werden soll, muss man mit Koks heizen. Bei dem Muffelofen wird der Rauch von dem Säuredampf durch ein inwendiges Ziegelgewölbe abgehalten, so dass die Beschickung in einer geschlossenen Ziegelkammer liegt, welche von der darüber und darunter hingehenden Flamme umgeben ist. Der Rauch geht für sich zum Schornstein, während die Säuredämpfe aus der inneren Kammer (Muffel) zum Condensator geführt werden. Da sie verhältnissmässig kalt und frei von Rauch sind, so ist die Condensation leicht und liefert starke und klare Säure. Diese Muffel ist jedoch nie vollkommen gasdicht, und oft sehr undicht, so dass, wenn man den Rauchkanal untersucht, welcher direct zum Schornstein geht und keine Salzsäure enthalten sollte, gewöhnlich bedeutende Quantitäten davon darin gefunden werden. Dieser Ofen ist auch sehr kostspielig; die Wärme muss durch dickes Mauerwerk hindurchpassiren, ehe sie die Beschickung erreicht, und das Mauerwerk wird durch die übermässige Hitze, welcher es ausgesetzt werden muss, rasch zerstört. In dem neuen Ofen, welcher im Jahr 1870 zu Runcorn errichtet worden ist, wird unreines Kohlgas, wie im Siemens'schen Ofen, zur Feuerung verwendet. Dies war nicht neu, sondern nur die Art und Weise der Anwendung des Gases. In den bisher in dieser Gegend gemachten Versuchen, Gasfeuerung bei Sulfatöfen anzuwenden, liess man das Gas direct auf die Beschickung strömen, wie bei dem alten Flamm-Calcinirofen. Im Anfange der Operation, und mehr oder weniger auch später, während ihres ganzen Verlaufs, war das Gas in einer kalten Kammer und gemischt mit Wasser- und Säuredampf. Dies hemmte die Verbrennung, verursachte einen Verlust an Gas und die Bildung von Russ, welcher die Condensatoren verstopfte. In diesem Ofen dagegen wird das Gas mit einer regulirten Luftmenge gemischt und in fünf schmale Kanäle eingelassen, welche unter der Ofensohle ihrer ganzen Länge nach verlaufen. In diesen verbrennt das Gas, wobei es die Wände der Kanäle auf einer sehr hohen Temperatur hält; dies macht es unmöglich, dass irgend welches Gas der Verbrennung entgehen oder dass die letztere so unvollkommen werden kann, dass schwarzer Rauch entsteht. Bei ihrer Ankunft an dem andern Ende des Ofens kehren die heissen Verbrennungsprodukte und die Flamme, wenn eine solche vorhanden ist, zurück, indem sie, wie in dem offenen Flammofen, über die Beschickung selbst hinwegstreichen, und dabei befördern sie nicht nur deren Erhitzung, sondern auch die Verdampfung des Wassers und der Salzsäure, indem sie diese mechanisch mit fortführen. Die heissen Gase gehen dann weiter zu dem Condensator, welcher mit Koks gefüllt sein kann, ebenso wie bei dem Muffelofen. Die Gase sind heisser als die aus Muffelöfen, können aber mit Leichtigkeit abgekühlt werden, indem man sie durch einen überirdischen Kanal von 90 bis 100 Fuss streichen lässt, dessen erste 60 Fuss aus 18zölligen gusseisernen Röhren bestehen. Der Dampf condensirt sich in dem ersten Thurm zu einer Säure von 15 Proc. Gehalt, und diese fliesst dann durch eine Batterie von drei Steincisternen. In diesen begegnet sie dem Säuredampfe, welcher separat aus der Zersetzungspfanne durch einen Thonröhrenstrang eingeführt wird. Der Säuredampf aus der Pfanne geht in die letzte der dre-

dann in die zweite und die erste, und dann in einen Condensator. Auf diese Weise wird die Säure in der letzten Pfanne, und der Reihe nach die ganze Säure, auf einen Gehalt von 30 bis 33 Proc. gebracht. Der Betrag von

Fig. 44.

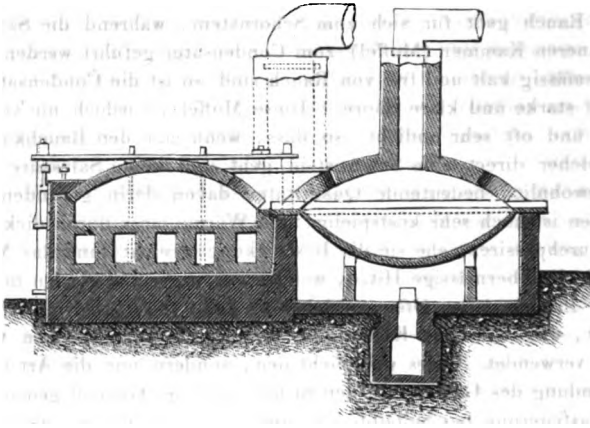


Fig. 45.

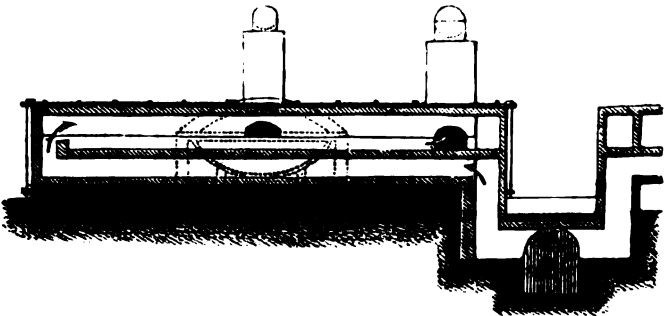
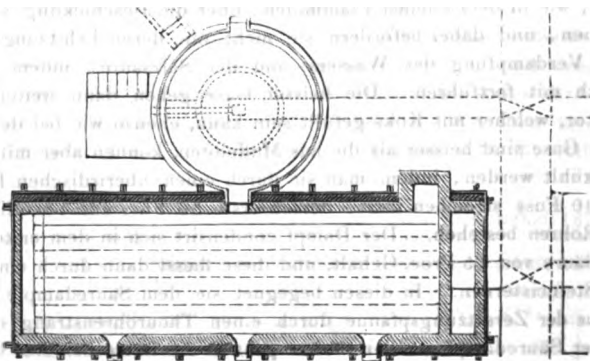


Fig. 46.



uncondensirter Säure ist sehr gering. Dieser Ofen wurde am 1. Juli 1870 in Gang gesetzt und hat ohne Unterbrechung seitdem gearbeitet. Er ist mit einer Zersetzungspfanne versehen und calcinirt 80 Tonnen Salz per Woche. Es ist wahrscheinlich, dass, wenn die Zersetzungspfanne Schritt damit hielte, dieser Ofen 100 Tonnen per Woche calciniren würde. Deshalb werden in einem neuen, in derselben Fabrik in Construction begriffenen Ofen zwei Pfannen angebracht, und man erwartet darin das Sulfat von 100 Tonnen Salz per Woche zu calciniren. Der Ofen ist jetzt nahezu 8 Monate im Gange gewesen, und bisher sind keine Reparaturen erforderlich gewesen, auch scheint es nicht wahrscheinlich, dass solche bald nöthig sein werden. Das Brennmateriel für Ofen und Pfanne zusammen ist  $5\frac{1}{2}$ ,

Fig. 47.

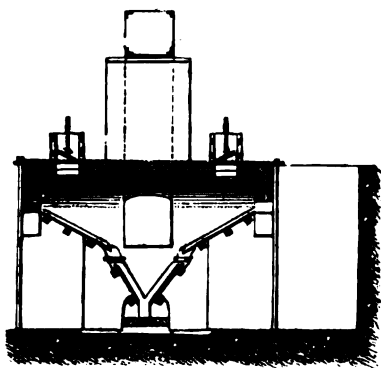


Fig. 48.

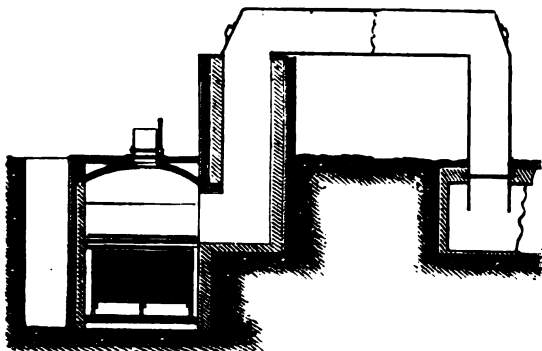
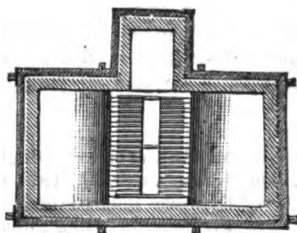


Fig. 49.



Centner Kleinkohle per Tonne Sulfat, was eine Ersparung von 27 Proc. im Verhältniss zu dem gewöhnlichen Muffelofen darstellt. Bedeutend mehr Salzsäure, in einer für den Verkauf oder Verbrauch tauglichen Stärke, ist condensirt worden als früher bei Anwendung eines gewöhnlichen Muffelofens. Die beigegebenen Zeichnungen, Fig. 44 bis 49 sind Copien derjenigen, nach welchen der Ofen gebaut worden ist. Der Gaserzeuger ist hinreichend gross, um zwei Oefen und ihre Zersetzungspfannen zu versehen. Fig. 44 bis 49 stellen die Details des Sulfatofens dar, Fig. 44 ist

der Längenschnitt, Fig. 45 der Querschnitt und Fig. 46 der Grundriss, Fig. 47 bis 49 zeigen die Details des Gaserzeugers, Fig. 47 ist der Längenschnitt, woraus man die Neigung der Roststäbe  $\alpha$  ersieht, Fig. 48 ist der Querschnitt und Fig. 49 der Grundriss.“

Fast sämtliche Sodafabriken stellen jetzt aus den Sodarückständen Schwefel dar. Nach der Entschwefelung besteht dieser Rückstand im Wesentlichen aus kohlen-saurem Kalk, schwefelsaurem Kalk und schweflig-saurem Kalk. Diese entschwefelten Rückstände empfiehlt nun M. Schaffner<sup>1)</sup> (in Aussig) zur Ausführung von Eisenbahndämmen, die sehr fest werden und besonders zum Oberbau, wo sie statt des Flussesandes und mit diesem gemeinschaftlich angewendet werden. Die Schwellen liegen trocken, indem die entschwefelten Rückstände wasserdurchlassend sind und ebenso scheinen diese Rückstände äusserst conservirend auf die Holzschwellen zu wirken. Versuche, welche vor vielen Jahren angestellt wurden, bestätigen diese Ansicht, da die in Rückständen gelagerten Schwellen viel besser erhalten sind als andere, die zu gleicher Zeit gelegt wurden. Schon G. Juncker<sup>2)</sup> machte auf die Holzconservirende Eigenschaft der Sodarückstände aufmerksam und empfahl dieselbe als Mittel gegen den Hausschwamm. Fr. Schott<sup>3)</sup> macht darauf aufmerksam, dass die (nicht entschwefelten) Sodarückstände nach dem Verwittern sehr gut zur Fabrikation der Scott'schen Cemente verwendet werden können.

J. Glover<sup>4)</sup> macht über die Ausbeute an Soda aus Sulfat folgende, der Praxis entnommene Angaben: 100 Th. käuflichen Sulfat (mit 97 Proc.  $\text{NaO}$ ,  $\text{SO}_3$  und 42,3 Proc.  $\text{NaO}$ ) geben:

Sodaasche mit 52 Proc. $\text{NaO}$ .			Sodaasche mit 54 Proc. $\text{NaO}$ .		
Ausbeute	Verlust an Natron	Verlust an Soda	Verlust an Natron	Verlust an Soda	
70	5,9	11,3	4,5	8,3	
71	5,4	10,4	4,0	7,8	
72	4,9	9,4	3,5	6,5	

J. Lawrence Smith<sup>5)</sup> veröffentlicht eine ausführliche Abhandlung über das Natron und seine Verbindungen (Leblanc's Soda-process, Sulfat, Aetznatron, reines Natrop aus Natrium, zweifach-schwefelsaures Natron, unterschwefligsaures Natron).

W. Helbig<sup>6)</sup> liess sich (für England) ein Patent auf ein Verfahren der Reinigung von Aetznatron ertheilen, welches, so weit es verständlich erscheint, darauf hinausläuft, dass man die Sauerstoffverbindungen (des Schwefels? d. Red.) durch Ammoniak zerlegt und endlich durch die geschmolzene Masse mit Hilfe einer Compressionspumpe einen Luftstrom leitet.

1) M. Schaffner, Dingl. Journ. CXCIX p. 243; Polyt. Centralbl. 1871 p. 400; Chem. Centralbl. 1871 p. 182; Deutsche Industriezeit. 1871 p. 89.

2) Deutsche Industriezeit. 1867 p. 206.

3) Fr. Schott, Dingl. Journ. CCII p. 75.

4) J. Glover, Chemic. News 1871 Nr. 584 p. 56.

5) J. Lawrence Smith, American Chemist 1871 I p. 339.

6) W. Helbig, Bericht der deutschen chem. Gesellschaft 1871 p. 173.

Swager<sup>1)</sup> will Soda in der Weise darstellen, dass er Chlornatrium-Chloraluminium im geschmolzenen Zustande in der Rothglühhitze mit überhitzten Wasserdämpfen behandelt. Es bilde sich Salzsäure, die condensirt werde, und Natron-Aluminat, welches durch Kohlensäuregas in Soda und Thonerde übergeführt werde.

J. H. Johnson<sup>2)</sup> liess sich für England ein Patent (für H. M. Baker in Williamsburg, U. S.) auf ein Verfahren der Fabrikation von Soda ertheilen, welches darin besteht, dass man Sulfat mit Thonerde und Kohle brennt, die calcinirte Masse — Natrium-Aluminat — in Wasser löst und durch die Lösung Kohlensäure leitet, wobei sich Soda bildet und Thonerde niederschlägt, welche letztere von Neuem benutzt wird. (Die Redaction der Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft ist mit der Wahl ihrer Correspondenten über technische Angelegenheiten mitunter nicht glücklich! Obiges Verfahren rührt bekanntlich von Le Châtelier, H. Deville u. Jaquemart<sup>3)</sup> her und ist ausser in dem Jahresberichte, auch schon in den ausgezeichneten Ausstellungsberichten des Stifters der deutschen chemischen Gesellschaft in Berlin im Jahre 1862<sup>4)</sup> besprochen worden. D. Red.)

Die höchst werthvollen Arbeiten von A. Scheurer-Kestner<sup>5)</sup> über Soda und Sodabereitung<sup>6)</sup> sind neu im Zusammenhange im *Bulletin de la société chimique* erschienen.

Franz Ritter von Schwind<sup>7)</sup> beschrieb einen Apparat zum Auslaugen. Wir verweisen auf die mit Abbildungen versehene beachtenswerthe Abhandlung.

### Chlor und Salzsäure.

H. Deacon's Verfahren der Chlordarstellung<sup>8)</sup> ist im Laufe des Jahres 1871 wiederholt Gegenstand von Mittheilungen gewesen, die in verschiedenem Sinne sich über den praktischen Werth des Verfahrens aussprechen. Sind gleich die Acten über diese merkwürdige Methode noch nicht spruchreif, so darf man doch wol annehmen, dass Deacon's Verfahren dem Weldon'schen Braunstein-Regenerationsprocesse Concurrenz bereiten wird, nach der Meinung von F. Hurter dürfte sogar der Deacon-Process den Manganprocess Weldon's gänzlich verdrängen. H. Deacon<sup>9)</sup> selbst bringt zunächst weitere Details über sein Verfahren, die wir

1) Swager, *Moniteur des produits chimiques pour l'Industrie*, Août 25, 1871; *Chemic. News* 1871 Nr. 616 p. 134.

2) J. H. Johnson, *Berichte d. deutschen chem. Gesellschaft* 1871 p. 620.

3) Jahresbericht 1862 p. 307; 1865 p. 329.

4) A. W. Hofmann, *Reports by the Juries*, London 1863 p. 69.

5) Jahresbericht 1862 p. 228; 1863 p. 234; 1864 p. 173; 1867 p. 178; 1870 p. 178.

6) *Bullet. de la soc. chim.* 1870 Août p. 119—132.

7) Franz Ritter von Schwind, *Dingl. Journ.* CXCVIII p. 127.

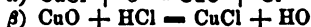
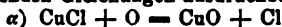
8) Jahresbericht 1869 p. 218; 1870 p. 184.

9) H. Deacon, *Engineer* 1870 p. 316; *Berichte d. deutschen chem. Gesellschaft* 1871 p. 362; *Dingl. Journ.* CXCVIII p. 540; CC p. 398; *Polyt. Centralbl.* 1871 p. 658, 968; *Monit. scientif.* 1871 p. 481.

bei der Bedeutung des Gegenstandes unverkürzt folgen lassen. Bekanntlich treten, wenn ein Gemisch von Chlorwasserstoffgas und Sauerstoffgas hinreichend erhitzt wird, Antheile des Wasserstoffes und Sauerstoffes mit einander in Verbindung, und es wird eine entsprechende Menge Chlor frei, dessen Quantität man dadurch vermehren kann, dass man die heissen Gase über heisse poröse Substanzen streichen lässt. Indessen ist die Menge des auf diese Weise frei gewordenen Chlors im günstigsten Falle unbeträchtlich. Bei Anwendung des im Nachfolgenden zu erörternden Verfahrens erfolgen diese Reaktionen bei weit niedrigeren Temperaturen und in so kräftiger Weise, dass sämtliches Chlorwasserstoffgas zersetzt und dessen Chlor frei gemacht, oder aus atmosphärischer Luft reiner Stickstoff erhalten werden kann, indem der ganze Sauerstoffgehalt derselben sich mit dem Wasserstoff der Chlorwasserstoffsäure verbindet. Dieses Verfahren besteht in der Anwendung irgend einer Substanz, über welche das heisse Gasgemisch geleitet wird, wobei diese Substanz selbst zwar unverändert bleibt, aber die Reaktion zwischen den Gasen vermittelt. Kupfersalze besitzen dieses Vermögen in ausgezeichnetem Grade; namentlich eignet sich schwefelsaures Kupferoxyd zu diesem Zwecke so gut, dass der Urheber dieses Verfahrens dieses Salz ausschliesslich anwendet. Der Kupfervitriol bleibt bei diesem Versuche unverändert<sup>1)</sup>. Auch sämtliche entsprechende Bleiverbindungen, mit Ausnahme des schwefelsauren Bleioxyds, sind activ, erfordern aber höhere Temperaturen. Auch erwiesen sich alle Manganverbindungen activ, freilich erst bei noch höherer Temperatur. Zahlreiche Versuche haben den Beweis geliefert, dass man zu dem in Rede stehenden Zwecke nur Stücke von gewöhnlichen rothen Ziegelsteinen mit einer gesättigten Lösung von Kupfervitriol zu tränken und dieselben dann zu trocknen braucht. Mit den so vorbereiteten Ziegelstücken werden Röhren gefüllt, und das heisse Gasgemisch (Chlorwasserstoff- und Sauerstoffgas) wird durch diese Röhren geleitet. Die Temperatur, bei welcher die Reaktion am kräftigsten ist, beträgt etwa 370—400° C.; sie findet jedoch schon bei etwa 200° C. statt. Wird die Temperatur auf ungefähr 425° C. gesteigert, so beginnt die Verflüchtigung von Kupferchlorid; d. h. wenn auch ursprünglich kein Kupferchlorid angewendet wird, so bildet dieses Salz sich doch stets unter den angeführten Umständen und verflüchtigt sich, sobald die angegebene Temperatur erreicht wird. In dieser Weise vermag eine sehr geringe Menge von schwefelsaurem Kupferoxyd, welche sich am

---

1) W. Odling (Chemic. News 1871 Nr. 597 p. 210; Dingl. Journ. CC p. 409) schildert ebenfalls Deacon's Verfahren der Darstellung von Chlorgas und hebt hervor, wie wesentlich hierbei das Kupferchlorid sei. Das Endresultat sei wahrscheinlich durch die folgenden Gleichungen ausdrückbar:



was mit den Wahrnehmungen von A. Vogel<sup>2)</sup>, Laurens<sup>3)</sup> und Mallet<sup>4)</sup> nicht übereinstimmt.

2) Jahresbericht 1861 p. 177.

3) Jahresbericht 1861 p. 177.

4) Jahresbericht 1867 p. 215; 1868 p. 222.

Ende des Processes als unverändert erweht; den ganzen Chlorgehalt einer sehr bedeutenden Menge von Chlorwasserstoffgas frei zu machen. Es ergab sich, dass, wenn man den Kupfersalzgehalt der Ziegelstücke über einen gewissen Punkt hinaus vermehrt, ihre Wirkungsfähigkeit dadurch keineswegs erhöht wird. Ferner haben die Versuche dargethan, dass bei derselben Temperatur dieselbe Oberfläche von Kupferverbindungen in derselben Zeit dieselbe Chlormenge giebt, vorausgesetzt natürlich, dass eine genügende Quantität des heissen Gemisches von Sauerstoff (beziehungsweise atmosphärischer Luft) und Chlorwasserstoffgas zugegen ist. Man mag die Geschwindigkeit des Gasstromes verringern, bis die Menge des entwickelten Chlors den ganzen Chlorgehalt des Chlorwasserstoffgases repräsentirt, oder man mag dieselbe verstärken, bis die entwickelte Chlormenge nur einen kleinen Procentsatz der durch die Röhren streichenden Gasmenge ausmacht, das Gesamtgewicht des mittelst desselben Apparates bei derselben Temperatur und in derselben Zeit entwickelten Chlors ist constant. Durch die Gegenwart von Wasserdampf, Stickstoff, Kohlensäure oder Schwefelsäure wird das erwähnte Gesetz nicht modificirt. Bei seinen Versuchen hat Deacon als Sauerstoffquelle fast immer die Atmosphäre benutzt; es war daher stets Stickstoff zugegen, und der Wasserdampf musste als eines der Produkte der Reaktion ebenfalls stets zugegen sein. Während die Gewichtsmenge des Chlors constant bleibt, variirt der Betrag der geleisteten Arbeit nothwendig mit der Menge des durch den Apparat geströmten Chlorwasserstoffgases. Ist der Strom so langsam, dass die Reaktion vollständig stattfindet, so werden 100 Proc. Chlorwasserstoffgas zersetzt werden, wenn aber die doppelte Menge dieses Gases in derselben Zeit den Apparat durchströmt, so wird nur die Hälfte desselben zersetzt; es werden also nur 50 Proc. Chlor frei werden, und ähnlich für andere Gewichtsmengen.

Bei den Versuchen im Laboratorium benutzte Deacon ein gewöhnliches gläsernes Verbrennungsrohr, welches, in einer eisenblechernen, Eisenbohrspäne enthaltenden Rinne liegend, durch eine Reihe von Gasbrennern erhitzt wurde. Die zum Füllen des Rohres verwendeten Ziegelstückchen haben ungefähr die Grösse kleiner Pfefferkörner oder grosser Senfkörner. Ein constanter Strom von Chlorwasserstoff wird mittelst eines Glockenapparates (wie sie zur Wasserstoffgas-Entwicklung gebräuchlich sind) aus einem Stücke Chlorammonium und concentrirter Schwefelsäure entwickelt; der Druck des entwickelten Gases verdrängt die angewendete Säure, verhindert Materialverlust und liefert das Gas unter Pressung. Den Luftstrom erhielt er durch die umgekehrte Wirkung einer Sprengel'schen Wasserluftpumpe. Die Mischung der Gase kann dadurch regulirt werden, dass man die beiden (gleich weiten und gleich tief eintauchenden) Gasentbindungsröhren in verdünnte Chlorwasserstoffsäure tauchen lässt und die aus jeder Röhre aufsteigenden Gasblasen zählt. Bei Anwendung eines Verbrennungsrohres von nicht ganz 2 Fuss Länge und ungefähr  $\frac{1}{2}$  Zoll Weite findet die Reaktion so vollständig statt, dass die resultirenden Gase, in einer Flasche aus weissem Glase von 2 Unzen Inhalt aufgefangen, die charakteristische Farbe des Chlors deutlich zeigen. Selbstverständlich kann das Chlor mit Hülfe der gewöhn-



lichen Reagentien leicht nachgewiesen und bestimmt werden, wenn seine Menge viel zu gering ist, um in einer so kleinen Quantität eine deutliche Farbe zu zeigen. Bei gehöriger Sorgfalt kann dieser Versuch fortgesetzt werden, bis die erhaltene Chlormenge das vielhundertfache Aequivalent des angewendeten Kupfers beträgt; nicht eine Spur von Kupfer verflüchtigt sich dabei, und schliesslich findet man den Kupfervitriol ganz unzersetzt und frei von Kupferchlorid, so dass er offenbar noch auf unbestimmt lange Zeit seinen Dienst leisten kann. Wenn man aber den Versuch durch die Röhrenwand hindurch von Anfang an überwacht und ein Stück Jodstärkepapier benutzt, um das erste Auftreten von Chlor in den gewaschenen Gasen zu erkennen, so bemerkt man gleichzeitig mit dem Erscheinen der ersten Chlorantheile eine Veränderung der Farbe des erhitzten schwefelsauren Kupferoxydes. Dasselbe nimmt nämlich die Färbung des erhitzten Kupferchlorids an, welche während der Dauer des Versuches constant bleibt, aber mit dem Erkalten des Rohres wieder verschwindet. Die bekannte Eigenschaft des erhitzten Kupfervitriols, Chlorwasserstoffgas zu absorbiren, steht mit dieser Erscheinung offenbar in engem Zusammenhange.

Die ursprüngliche Idee des neuen Verfahrens ist (wenn man von Oxland's Versuchen abstrahirt, d. Red.) des Verf.'s Verdienst; aber alle Versuche, um dasselbe festzustellen und für die Fabrikation im Grossen anwendbar zu machen, wurden von ihm seit 1867 in Gemeinschaft mit F. Hurter, dem Chemiker der Fabrik des Verf.'s (in Widnes, Lancashire), und E. Darey, dem Betriebsdirigenten derselben, entworfen und ausgeführt.

Die Genannten arbeiten jetzt nach der neuen Methode im grossen Maassstabe, überzeugen sich immer mehr von dem Werthe derselben, und glauben, dass die Schwierigkeiten, mit denen sie bisher zu kämpfen hatten, bald zu Ende sein werden. Zu den ersten dieser Schwierigkeiten gehörte die Messung der Geschwindigkeit der Gase. Zur Ausführung derselben wurde hauptsächlich durch Hurter's Bemühungen ein sehr brauchbares Anemometer construirt. Dasselbe besteht in einer Uförmigen Röhre von ungefähr  $\frac{1}{8}$  Zoll lichter Weite, deren beide Schenkel jeder ungefähr 10 Zoll lang sind; diese Röhre — deren einen Schenkel man bei der Ausführung des Versuches mit dem Gefässe, aus welchem das Gas ausströmt, in Verbindung setzt, so dass der in dem Gefässe stattfindende, die Geschwindigkeit des Gasstromes bedingende Druck durch die Verschiebung der in der Röhre enthaltenen Flüssigkeit angezeigt wird — ist flach auf einer die Scala tragenden geneigten Ebene befestigt, welche mit einem horizontalen, mit Stellschrauben und einer Weingeist-Libelle versehenen Gestell verbunden ist, so dass sie sich heben und senken lässt. Der verticale Lauf der Flüssigkeit ist daher über eine lange Diagonale verbreitet, und die kurzen verticalen Abtheilungen werden zu langen horizontalen vergrössert. Die Empfindlichkeit des Instrumentes hängt von der in der Röhre angewendeten Flüssigkeit ab; dieselbe besteht hier in Aether, welcher sich für den Zweck bestens eignet. Der Meniscus tritt an der Oberfläche deutlich hervor, so dass sich die Grade mit Sicherheit ablesen lassen, und die Reibung zwischen dieser Flüssigkeit dem Glase, sowie zwischen ihren eigenen Theilen, ist so gering, dass

$\frac{1}{1000}$  Zell ohne Nonius deutlich abgeschätzt werden kann. Die durch die Anwendung fixer Abtheilungen auf einer variirenden Diagonale bedingten kleinen Fehler sind so unbedeutend, dass sie in der Praxis vernachlässigt werden können.

Das nächste Hinderniss betraf die Temperatur der Gase, deren genaue und rasche Bestimmung innerhalb enger Grenzen von Wichtigkeit war. Die gewöhnlichen Metallthermometer, welche aus einem mit einem Messingrohr umgebenen Eisenrohr oder Eisenstabe bestehen und mit einem mechanischen Indicator für die Ausdehnungs-Differenz zwischen den zwei Metallen versehen sind, erwiesen sich bei Temperaturen über  $260^{\circ}\text{C}$ . als unzuverlässig; das Messingrohr verlängert sich sowel bleibend, als auch unregelmässig. Neuerdings hat man anstatt der Röhren massive Stäbe von Messing und von Eisen angewendet, wobei das Messing auf dem Eisen liegt (während die Anordnung bisher die umgekehrte war); bis zu etwa  $538^{\circ}\text{C}$ . lassen die Angaben dieser Instrumente nichts zu wünschen übrig. Somit wurde eine sehr bedeutende Schwierigkeit durch ganz einfache Mittel beseitigt. Man befürchtete eine weitere Schwierigkeit, welche sich aber als grundlos herausstellte. Natürlich ist dem Chlor viel Stickstoff beigemischt, welcher, wie anfänglich vermuthet wurde, bei der Chlorkalk-Fabrikation der Sättigung des Kalkhydrates mit Chlor hinderlich sein würde; es ist aber leicht, ein gutes Produkt darzustellen — selbst wenn die Zersetzung des Gasgemisches eine nur sehr mässige, und somit das erzeugte Chlor sehr verdünnt ist —, indem man dem zu sättigenden Kalke durch reihenweises Aufstellen der Behälter eine grosse Oberfläche ertheilt, und das chlorhaltige Gasgemisch zunächst mit beinahe gesättigtem Kalke in Berührung treten, dann aber über frisches Kalkhydrat streichen lässt. Die unzersetzt gebliebene Chlornasserstoffsäure wird durch Waschen mit Wasser entfernt; die erhaltene wässerige Säure nimmt nur Spuren von Chlor auf, so dass alles erzeugte Chlor verworthen werden kann.

Verwendet man das salzsaure Gas, wie es mittelst des gewöhnlichen Flammofens entwickelt wird, so findet man, dass unter normalen Verhältnissen die zum Freimachen der gesamten Chlormenge hinreichende Quantität atmosphärischer Luft zugegen ist, und da man jede gewünschte Verdünnung ohne Schwierigkeit bewerkstelligen kann, so ist man der Nothwendigkeit überhoben, das Gasgemisch fortwährend controliren zu müssen. Es fand sich bald, dass Gusseisen der Einwirkung des Chlors im Zersetzungsapparate sehr vollständig widersteht. Ein gewöhnliches eisernes Gasleitungsrohr wurde von den heissen Chlordämpfen 14 Tage lang durchströmt, ohne zu leiden; andere Röhren waren Monate lang in gleicher Weise der Einwirkung des Chlors ausgesetzt, ohne dass sie merklich angegriffen wurden. Die Temperatur des Gasgemisches muss sorgfältig regulirt werden; bei zu starker Hitze sublimirt Chlorkupfer; bei zu niedriger Temperatur vermindert sich die Lebhaftigkeit der Reaction, und diese hört endlich ganz auf. Man benutzte einen aus Ziegelsteinen construirten, mittelst Umhüllung gegen Wärmeverlust durch Strahlung sorgfältig geschützten Regulator, welcher als Reservoir zur Absorbirung und Abgabe der Ueberhitze wirkt. Die Genannten sind mit

Leichtigkeit im Stande, 24 Stunden lang ohne besondere Aufmerksamkeit einen Gasstrom zu unterhalten, dessen Temperatur um höchstens 140° C. schwankt.

Von wirklichen Schwierigkeiten haben sich bis jetzt drei herangestellt; diese sind:

a) Das grosse Volum der Gase. Dieses erfordert grosse Apparate. Ein Fabrikant, welcher täglich 40 Tonnen schwefelsaures Natron erzeugt, hat aber täglich mit etwa 1,100,000 Kubikfuss dieser Gase zu thun. Bei der Fabrikation der zur Darstellung dieser 40 Tonnen Sulfat erforderlichen Schwefelsäure gelangen wenigstens 3,400,000 Kubikfuss Gase in die Säurekammern. Die Fabrikanten chemischer Produkte sind daher gewöhnt, mit sehr grossen Mengen von Gasen umzugehen, und es sind also in dieser Hinsicht keine ernstlichen Schwierigkeiten zu befürchten.

β) Das vorläufige Erhitzen der Gase. Aus Ziegelsteinen construirte, von aussen geheizte Züge oder Kanäle sind zu diesem Zwecke wegen der nicht zu vermeidenden zahlreichen Fugen und Verbindungsstellen und wegen der durch diese bedingten Gefahr des Leckens zu verwerfen. Die Genannten führen gegenwärtig Versuche mit einem Systeme von gusseisernen Röhren ab und haben bei Anwendung grosser Oberflächen mit mässiger Erhitzung alle Aussicht auf günstigen Erfolg.

γ) Die dritte Schwierigkeit, welche aufgestossen ist, wird dadurch bedingt, dass sich mit der Chlorwasserstoffsäure aus dem Flammofen etwas Eisen verflüchtigt, höchst wahrscheinlich in Form von Chlorverbindungen. Eigenthümlich ist der Umstand, dass diese sich erst dann absetzen, wenn sie die Kupfersalze erreichen. Die hieraus erwachsende Schwierigkeit besteht darin, dass die Röhren sich allmählig verstopfen, so dass der vordere Theil des Apparates gereinigt werden muss. Es fand sich, dass das für Eisenchlorid gehaltene Sublimat verschwindet, wenn die Kupfersalze hinlänglich heiss sind, und durch Eisenoxyd ersetzt wird, welches die Röhren ebenso verstopft. Es ist nunmehr erwiesen, dass diese Ablagerung im ersteren Falle durch die Gegenwart von Chlor bedingt wird; denn ihre Bildung findet nur statt, wenn freies Chlor zugegen ist, und dann tritt sie bald ein. Das Eisenoxyd rührt ohne Zweifel von einer in Gegenwart von Sauerstoff, Chlor und Feuchtigkeit bei höherer Temperatur stattfindenden Zersetzung jener Substanz her. Das Mittel zur Beseitigung des Uebelstandes besteht in der Anwendung verticaler, über einem leeren Raume angebrachter Reinigungsröhren; Deacon verwendet hierzu auf einander gesetzte Drainröhren. Die Farbe der sich bildenden Gase bietet ein Kriterium zur Beurtheilung des Fortganges der Reaktion. Die Menge des in der Luft enthaltenen salzsauren Gases ist mit Leichtigkeit durch eine kleine Handluftpumpe zu ermitteln, welche bei jedem Kolbenschube ein bekanntes Volumen durch eine mit Lakmus blau gefärbte Normal-Alkalilösung treibt. Je mehr Kolbenzüge zur Umwandlung dieser Lösung in Roth nöthig sind, desto weniger salzsaures Gas ist vorhanden und *vice versa*.

D. Deacon hat in seiner ersten Notiz <sup>1)</sup> über die Chlorbereitung

1) Jahresbericht 1870 p. 184.

aus Chlorwasserstoff und Sauerstoff angeführt, die Reaktion, auf welcher dieses Verfahren beruht, sei eine Wärmequelle, und bei der Zersetzung eines Moleculs Chlorwasserstoff würden 10679 Wärme-Einheiten frei. J. Thomsen<sup>1)</sup> wendet hiergegen ein, dass nicht so viel Wärme entbunden werde, als Deacon glaube, weil bei der Temperatur, bei welcher die Reaktion eintritt, nicht flüchtiges, sondern gasförmiges Wasser gebildet werde. F. Hurter<sup>2)</sup> bemerkt nun über diesen Gegenstand Folgendes: „Die Einwendung des Hrn. Thomsen, obwohl der Sache nach richtig, beruht auf einem Missverständniss desselben, weil dadurch verursacht, dass Hr. Thomsen nicht die Originalabhandlung, sondern nur einen fehlerhaft übersetzten Auszug gelesen hat (was Thomsen indessen nicht zugiebt). In diesem neuen Chlorbereituungs-Process, dem ich in den letzten zwei Jahren in Gemeinschaft mit Deacon alle Aufmerksamkeit zugewendet habe; und welcher in kurzer Zeit den Manganprocess zu verdrängen strebt, werden die Produkte, Chlor und Wasser, schliesslich bei einer Temperatur von 150° C. erhalten. Es ist deshalb klar, dass nahezu die oben genannte Menge Wärme frei werden muss. Hr. Deacon war mit der Thatsache bekannt, dass das Wasser im Zersetzungssofen als Dampf vorhanden sind, und er sagte auch ausdrücklich, dass das vorhandene Wasser einen Theil der Wärme absorbire. Dass die im Zersetzungssofen frei werdende Wärme zur Deckung eines bedeutenden Antheiles des Verlustes durch Strahlung hinreicht (Hr. Deacon hat niemals gesagt: „vollständig genügt“), beweisen folgende Zahlen:

Bei der Verbindung von  
2 Vol. H mit 1 Vol. O werden frei . . . . . 68924 Cal.

Bei der Zersetzung von  
4 Vol. HCl werden absorbirt . . . . . 47566 „

Frei werdende Wärme 21358 Cal.

Die Reaktion findet bei ungefähr 300° C. statt.

Zur Erwärmung von  
4 Vol. HCl auf 300° C. sind nöthig . . . . . 4040 Cal.  
1 „ O „ „ „ „ „ . . . . . 1047 „

Im Ganzen 5087 Cal.

Um die Umsetzungsprodukte auf der Temperatur von 300° C. zu erhalten, sind erforderlich

für 2 Vol. Cl . . . . . 2585 Cal.  
„ 2 „ Wasser . . . . . 13158 „

Im Ganzen 15743 Cal.

Dasjenige Wärmequantum, welches man zur Erwärmung der Produkte mehr bedarf, als zur Erwärmung der Reagentien, wird von der durch die Reaktion frei werdenden Wärme ersetzt, und der dann bleibende Ueberschuss

1) J. Thomsen, Dingl. Journ. CXCIX p. 128; Polyt. Centralbl. 1871 p. 202.

2) F. Hurter, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1871 p. 199; Dingl. Journ. CC p. 125; Polyt. Centralbl. 1871 p. 528.

wird zur weiteren Erwärmung der gesamten Mischung von Gasen verwendet. Dieser Ueberschuss ist:

$$21858 - (15743 - 4087) = 10702 \text{ Cal.}$$

Diese Wärmemenge ist hinreichend, das Gasgemenge auf  $347^{\circ} \text{C.}$  zu erwärmen, und Hr. Deacon nennt sie mit Recht eine wesentliche Beihilfe zum Ersatz der durch Strahlung verloren gehenden Wärme.“ J. Thomsen <sup>1)</sup> macht zu Hurter's Mittheilung einige weitere Bemerkungen, aus denen die Richtigkeit seines Einwandes im Allgemeinen constatirt scheint.

Ueber W. Weldon's Process der Chlorentwicklung, kurzweg der Weldonprocess oder Manganprocess genannt<sup>2)</sup>, sind weitere Publicationen erschienen. Die eine derselben giebt Details über die Ausführung des Verfahrens selbst<sup>3)</sup>. Die saure Manganlösung wird mit kohlensaurem Kalk neutralisirt, dann, nachdem sie sich in grösseren Bassins geklärt hat, von dem abgeschiedenen Gyps und Eisenoxyd klar abgezogen und in das sogenannte Oxydationsgefäss (*oxidiser*) übergeführt. Dieses ist ein eiserner Cylinder von etwa 12 Fuss Durchmesser und 22 Fuss Länge. In dasselbe münden nahe am Boden ein weiteres Rohr, durch welches Luft, und ein engeres, durch welches Dampf eingeführt werden kann. In dem Cylinder bringt man die nur Manganchlorür und Chlorcalcium enthaltende klare Lösung durch Einleiten von Dampf auf eine Temperatur von  $55 - 70$  oder  $75^{\circ} \text{C.}$ , bläst Luft ein und lässt so rasch als möglich Kalkmilch so lange einfließen, bis eine filtrirte Probe der Flüssigkeit bei der Behandlung mit einer Chlorkalklösung die Manganreaktion nicht mehr giebt. Hierauf fügt man noch eine fernere Quantität Kalkmilch hinzu und unterhält den Luftstrom, bis derselbe keine weitere Oxydation mehr bewirkt. Dieser Punkt wird in der Regel erreicht, wenn 80 — 85 Proc. des Mangans in Peroxyd übergeführt sind. Der Inhalt des Cylinders besteht dann aus einem dünnen, schwarzen Brei, der neben gelöstem Chlorcalcium pro Kubikfuss etwa 2 Pfd. suspendirtes Manganperoxyd enthält, welches jedoch mit wechselnden Mengen von Manganoxydul und Kalk verbunden ist. Diesen dünnen Brei führt man in Klärgefässe über, in welchen man das Volumen desselben durch Abheben der geklärten Chlorcalciumlösung etwa auf die Hälfte reduciren kann, so dass der Rückstand pro Kubikfuss etwa 4 Pfd. Manganperoxyd enthält. Diesen rückständigen Brei behandelt man behufs der Chlorentwicklung in den Entwicklungsgefässen mit Salzsäure; dabei gewinnt man wiederum eine Lösung von Manganchlorür und Chlorcalcium, welche der beschriebenen Behandlung abermals unterworfen wird; in dieser Weise kann der Wechsel der Operationen bis in's Unbegrenzte sich wiederholen.

Die Menge des zu verwendenden Kalkes giebt der Verf. in seiner jetzigen Mittheilung geringer an, als in der früheren. Im Allgemeinen soll

1) J. Thomsen, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1871 Nr. 11; Dingl. Journ. CCI p. 372.

2) Jahresbericht 1869 p. 184; 1870 p. 182.

3) W. Weldon, Chemic. News 1870 Nr. 570 p. 145; 1871 Nr. 606 p. 12; Polyt. Centralbl. 1871 p. 50, 576, 945; Dingl. Journ. CCI p. 354; Chem. Centralbl. 1871 p. 550.

in einer filtrirten Probe durch Chlorkalklösung kein Mangan mehr nachweisbar sein, wenn auf 1 Aeq. vorhandenen Mangans 1,15 — 1,45 Aeq. Kalk zugesetzt wurden. Diese Schwankung soll durch mehr oder minder vollkommene Zertheilung des Kalkes in der Milch bedingt sein, da die Behandlung mit Kalkmilch rasch geschehen muss, und somit gröbere Kalkpartikelchen Anfangs bei der Zersetzung des Manganachlortürs nicht zur Wirkung kommen, während sie sich später in der heissen Chlorecaliumlösung unter Bildung von Calciumoxychlorid klar auflösen. Der nach der Fällung des Manganoxyduls noch ferner zu gebende Kalkzusatz, welcher erforderlich ist, damit man während des Einleitens von Luft einen Niederschlag mit einem Minimalgehalte an Oxyden von der Form RO (besonders CaO und MnO) erhalte, soll nun so hoch gegriffen werden, dass im Ganzen 1,5 — 1,6 Aeq. Kalk pro 1 Aeq. vorhandenen Mangans in Anwendung kommen. Früher war der Verf. der Ansicht, dass, wie gross die Menge des zugesetzten Kalkes auch sein möge, der gebildete Niederschlag nach dem Einleiten von Luft auf 1 Aeq. Manganperoxyd mindestens 1 Aeq. eines basischen Oxydes von der Form RO enthalte. Neuerdings erhielt er jedoch regelmässig Produkte, welche auf 1 Aeq. des ersteren nur 0,9 — 0,7 Aeq. basischen Oxydes enthielten, und in einzelnen Fällen sank der Gehalt an letzterem auf nahezu 0,5 Aeq. (pro 1 Aeq. Peroxyd) herab. Diese an basischem Oxyd ärmeren Produkte wurden erhalten, seitdem man einen stärkeren Luftstrom eingeführt, nämlich statt eines Gebläses zwei oder ein kräftiger wirkendes in Anwendung gebracht hatte. Nach der Ansicht des Verf.'s ist der entstehende Niederschlag ein Salz, in welchem das Manganperoxyd die Rolle der Säure spielt, also ein Manganit von der Zusammensetzung  $\text{MnO}$ ,  $\text{MnO}_2$  oder  $\text{CaO}$ ,  $\text{MnO}_2$ , und er ist der Meinung, dass unter Umständen auch saure Manganite, z. B.  $\text{MnO}$ ,  $\text{HO}$ ,  $2\text{MnO}_2$ , entstehen können.

Die Menge von Luft, welche eingeblasen werden muss, variiert natürlich wesentlich je nach der Dicke der den Sauerstoff absorbirenden Breischicht und je nach der Consistenz derselben. Beispielsweise sei angeführt, dass eine Beschickung des Cylinders, welche am Schlusse der Operation 2500 Pfd.  $\text{MnO}_2$  enthielt, zu ihrer Oxydation, welche jedoch nicht ganz vollständig zum Abschlusse gebracht war, 175000 Kubikfuss Luft erfordert hatte. Dieses Luftquantum war binnen 5 Stunden eingeführt worden. Es waren somit pro Pfd.  $\text{MnO}_2$  70 Kubikfuss Luft verwendet worden, und die Menge des absorbirten Sauerstoffes betrug 14,8 Proc. von der Gesamtmenge des eingeleiteten Sauerstoffes. Zu Anfang der Operation wird der Sauerstoff selbstverständlich weit vollständiger absorbirt, als gegen das Ende. Die zum Einführen der Luft erforderliche mechanische Kraft betrug bis jetzt durchschnittlich etwa 7—8 Pferdestärken eine Stunde lang pro 100 Pfd.  $\text{MnO}_2$ ; doch dürfte dieselbe wesentlich vermindert werden können. Die in 1 Tonne 37procentigen Chlorkalks enthaltene Chlormenge würde von 1020 Pfd.  $\text{MnO}_2$  geliefert werden können; die bei der Chlorkalkfabrikation unvermeidlichen Chlorverluste machen jedoch zur Fabrikation einer Tonne Chlorkalk die Anwendung einer Quantität Manganitbreies erforderlich, welche durchschnittlich 1100 Pfd.  $\text{MnO}_2$  enthält, und deren Bereitung etwa 35—40 Pferdestärken

2 Stunden lang beansprucht. Die zur Herstellung des Manganitbreies erforderliche Kalkmenge beträgt mit Einschluss des nicht verwendbaren abgeseihten; größeren Anthells durchschnittlich 14 Ctr. pro Tonne Chlorkalk, welche mittelst des gebildeten Manganitbreies gewonnen werden kann. In einer Fabrik ist sie jedoch auf 12 Ctr. herab gebracht worden, und sie dürfte sich auf 10 Ctr. reduciren, wenn man, wie zu erwarten steht, dahin gelangt, nur Produkte entstehen zu lassen, welche auf 1 Aeq.  $MnO_2$  nicht mehr als  $\frac{1}{2}$  Aeqv. basischen Oxydes enthalten. Der Consum an Salzsäure hängt wesentlich von der Sorgfalt der Arbeiter ab. Bei Verwendung von Braunstein dürfte selten weniger als ein 70—80 Ctrn. Kochsalz entsprechendes, nie aber weniger als ein 60 Ctrn. Kochsalz entsprechendes Quantum Säure pro Tonne Chlorkalk verbraucht werden. Ein Fabrikant, welcher Manganitbrei verwendet, consumirt dagegen pro Tonne fabricirten Chlorkalks nur eine aus 48 Ctrn. Salz resultirende Säuremenge, obgleich sein Manganitbrei in Folge der von ihm eingeschlagenen Manipulationsweise keineswegs das zu erzielende Minimum von basischen Oxyden enthält. Daher schreibt der Verf. der Einführung seines Verfahrens eine wesentliche Ersparniss an Salzsäure zu. Die Verluste an Mangan schätzt der Verf. je nach der Sorgfalt, mit welcher gearbeitet wird, auf 4—10 Proc. Um sie zu vermindern, hat man namentlich darauf zu achten, dass der beim Neutralsiren der sauren Manganlösung mit kohlensaurem Kalk sich abscheidende, aus Gyps und Eisenoxyd bestehende Schlamm, welcher natürlich Manganlösung zurückhält, gut gewaschen werde.

An zu beseitigenden Abfallprodukten resultirt bei Ausführung des beschriebenen Processes ausser dem eben erwähnten gypshaltigen Rückstande nur eine Chlorcalciumlösung. Diese enthält sämmtlichen Kalk des verwendeten kohlensuren und kaustischen Kalks und überdies  $\frac{2}{3}$  der in Anwendung gebrachten Salzsäure, und man ist genöthigt, sie einfach wegfließen zu lassen. Hierin liegt noch ein Mangel der Fabrikationsmethode, welchen der Verf. jedoch dadurch beseitigen zu können glaubt, dass er den Kalk durch Magnesia ersetzt [warum nicht durch Baryt? D. Red. <sup>1)</sup>] und aus dem statt des Chlorcalciums dann resultirenden Chlormagnesium durch Erhitzen die Magnesia und Salzsäure regenerirt.

Die zweite Mittheilung über den Weldon-Process <sup>2)</sup> verbreitet sich über den Salzsäureverbrauch und über den Kostenpunkt. Die Kosten der Regeneration einer zur Produktion einer Tonne Chlorkalk hinreichenden Quantität von Mangansuperoxyd betragen im Durchschnitt nicht mehr als ungefähr 15 Shill., und wenn man die Kosten des neuen Processes mit denen des alten Verfahrens vergleicht, so ist selbst von diesen 15 Shill. nur ein Theil zu rechnen, weil die Lösung des Mangansuperoxyd-Schlammes viel weniger Arbeit und Brennmaterial erfordert, als zur Lösung des natürl-

1) Vergl. Jahresbericht 1870 p. 182.

2) W. Odling (Chemic. News 1871 Nr. 597 p. 210; Dingl. Journ. CC p. 407) erstattet einen ausführlichen Bericht über den Weldonprocess. — Die eingehende Beschreibung des Apparates mit Zeichnung findet sich im Engineer 1870 Oct. 7. 294 und Dingl. Journ. CXCIX p. 272.

lichen. Superoxydes nöthig sind. Die einzige Arbeit, welche der Betrieb der Weldon'schen Blasen erfordert, besteht im Oefnen und Schliessen einiger Hähne. Eine Blase kann so viel Chlor produciren, als zur Fabrikation von 15—30 Tonnen Chlorkalk per Woche nöthig ist, und ein Arbeiter kann so viele Blasen beaufsichtigen, als zur Produktion der grössten Quantität von Chlor, welche irgend eine Firma in der Welt erzeugt, erfordert werden. Der Verbrauch an Säure bei dem neuen Proceß wird durch die folgenden Zahlen nachgewiesen. Dieselben beziehen sich auf zehn Wochen, vom 4. April bis zum 20. Juni 1871, indem die Pfingstwoche weggelassen ist.

Vom 4. April bis zum 30. Mai.

Durchschnittliche Produktion von Chlorkalk per Woche 44 Tonnen 1 Centner.

Durchschnittliche Stärke des Chlorkalks (Kammer-Probe) 37,34 Proc.

Verbrauch an Säure von 24° T. per Tonne 172 Kubikfuss.

Woche, welche mit dem 13. Juni endete.

Menge des fabricirten Chlorkalks 43 Tonnen 11 Centner 2 Quarter.

Durchschnittliche Kammer-Probe desselben 37,23 Proc.

Verbrauch an Säure von 24° T. per Tonne 166 Kubikfuss.

Woche, welche mit dem 30. Juni endete.

Menge des fabricirten Chlorkalks 43 Tonnen 5 Centner 1 Quarter.

Durchschnittliche Kammer-Probe desselben 36,18 Proc.

Verbrauch an Säure von 24° T. per Tonne 140 Kubikfuss.

Der durchschnittliche Verbrauch an Salzsäure von 24° T. pro Tonne Chlorkalk betrug hiernach bei der erwähnten Firma in der angegebenen Zeit 166 Kubikfuss. (Das Mittel aus den vorstehenden Zahlen ist 168,2. D. Red.) Die Firma, welche diese Zahlen geliefert hat, verwendet Buxton-Kalk. Wenn eine geringere Sorte von Kalk benutzt wird, so ist der Verbrauch an Säure grösser; aber Weldon glaubt, dass der durchschnittliche Verbrauch pro Tonne Chlorkalk bei allen Firmen, welche den neuen Process anwenden, nicht mehr als 170 Kubikfuss Salzsäure von 24° Twaddel oder die Quantität, welche 2832 Pfd. wirkliche Chlorwasserstoffsäure enthält, beträgt.

Obschon jetzt wenige britische Fabrikanten für je 2832 Pfd. Salzsäure, welche in ihre Chlorblasen gehen, weniger als 60 Ctr., viele aber 80 Ctr. oder selbst noch mehr Kochsalz zersetzen, sollte doch diese Quantität von Säure für je 47 oder 47 $\frac{1}{2}$  Ctr. zersetzten Kochsalzes in die Blasen gelangen. In einer im Jahre 1868 von Allhusen und R. Calvert Clapham der chemischen Section der *British Association* überreichten Abhandlung wurde nachgewiesen, dass die Quantität der in der Fabrik der Herren Allhusen und derjenigen der *Walker Alkali Company* wirklich condensirten Salzsäure pro 100 Th. zersetzten Kochsalzes 55,8 Th. betrug; 2832 Pfdn. Salzsäure würden hiernach 45 Ctr. 35 Pfd. Kochsalz entsprechen. Es ist kaum zu bezweifeln, dass diese Quantität Säure fast überall per 46 Ctr. zersetzten Kochsalzes verdichtet wird, und Weldon behauptet, dass alle verdichtete Säure, ausgenommen 2—3 Proc., in die Blasen gelangen sollte. Es giebt Fabrikanten, nach dem Lancashire-System arbeitend, bei denen fast ein Drittel ihrer Säure in den Waschthürmen niedergeht; aber es giebt andere, welche in ihren Waschthürmen per Tonne zersetzten Kochsalzes nicht mehr als das Aequivalent von 1 $\frac{1}{2}$  Kubikfuss Säure von 24° Tw. niedergehen lassen.



und was diese thun, ist natürlich Allen möglich, welche geschlossene Calciniröfen anwenden. Auch diejenigen, welche offene Calciniröfen benutzen, brauchen im Verhältniss zur Menge des zersetzten Kochsalzes nicht weniger Säure für ihre Blasen zu bekommen, als diejenigen, welche nach dem anderen Systeme arbeiten, da man die Säure aus offenem Calciniröfen leicht stark genug erhalten kann, dass sie, mit der übrigen stärkeren Säure (*pot-acid*) vermischt, eine Säure liefert, welche zur Auflösung des Manganschlammes völlig stark genug ist. Es ist also vollkommen möglich, 2832 Pfd. Salzsäure für je  $47\frac{1}{2}$  Ctr. zersetzten Kochsalzes in die Chlorblasen gelangen zu lassen. Aber diese Quantität von Säure ist mehr, als nach dem neuen Verfahren per Tonne Chlorkalk verbraucht werden muss. Sie begreift ungefähr 500 Pfd. in sich, welche als freie Säure aus den Blasen abfließen und nachher durch Kalkstein neutralisirt werden. Durch eine geringe Vergrößerung der Blasen, welche gestatten würde, dass man einen Ueberschuss von Manganschlam in dieselben brächte, würde man es ermöglichen, diese 500 Pfd. verloren gehender Säure auf 200 Pfd. zu verringern. Die 2832 Pfd. Salzsäure würden sich dadurch auf 2532 Pfd. reduciren, und jeder Fabrikant würde so im Stande sein, durch Anwendung des neuen Processes für je 42 Ctr. Kochsalz, welche er zersetzt, 1 Tonne 37procentigen Chlorkalk zu produciren.

Weldon beschreibt hierauf eine *Abänderung des Processes*, welche eine Tonne Chlorkalk von einer so geringen Menge wie 14 Ctr. Kochsalz zu liefern im Stande ist. Diese besteht darin, dass man das Manganchlorür, statt durch Kalk, durch Magnesia zersetzt, und dass man das dabei entstandene Chlormagnesium nachher erhitzt, so dass es wieder Magnesia und Salzsäure liefert. Dieselbe Magnesia wird dann continuirlich immer wieder benutzt; der Verlust an Mangan, welcher von der Kalk-Form des neuen Processes unzertrennlich ist, wird vermieden; man verbraucht nichts als Steinkohle und Luft, und alles in der angewendeten Salzsäure enthaltene Chlor wird, wenn man es wünscht, im freien Zustande gewonnen. Mittelst dieser Form des Processes wurde in der Fabrik von J. C. Gamble und Söhnen seit dem Jahre 1868 mit Erfolg Chlorkalk dargestellt, und in der Fabrik der *Hardshaw Brook Chemical Company* werden jetzt verbesserte Apparate für dieselbe vorbereitet, die binnen Kurzem in Betrieb sein werden.

Zum Schlusse wirft Weldon einen Blick auf das neue, von Deacon herrührende Chlorbereitungsverfahren. Er sagt darüber: Diese Methode würde nach der Theorie auch so viel Chlor liefern, als die Magnesia-Form des Mangan-Processes, indessen werde man bald finden, dass die Reaktionen, auf welche sie sich gründen, nur durch Anwendung eines solchen Ueberschusses von Luft vollständig gemacht werden können, dass das so erhaltene Chlor so verdünnt wird, dass es zur Absorption unausführbar grosse Apparate erfordert, und dass diese Prozesse deshalb in der Praxis nur so weit geführt werden können, dass die wirkliche Ausbeute an Chlor weit geringer ausfällt, als diejenige Ausbeute, welche Weldon zu Hardshaw Brook bald erzielen werde. Ueberdies ist das Chlor, welches die erwähnten Prozesse liefern, selbst wenn es durch nur theilweise Zersetzungen erhalten wurde, so mit anderen Gasen vermischt, dass die Absorption desselben bis jetzt nur

auf die Weise bewirkt worden ist, dass man es in Apparaten von besonderer Construction auf einem sehr langen Wege über ausnehmend dünne Lagen von Kalk hinstreichen liess. Die Magnesia-Form des Weldonprocesses liefert das Chlor dagegen in einem Zustande, in welchem es in den gewöhnlichen Kammern angewendet werden kann; man werde endlich finden, dass das Magnesia-Verfahren so manche andere praktische Vorzüge besitzt, so dass sie die Suprematie des Mangans als des Agens, mittelst dessen das Chlor auf die bequemste und wohlfeilste Art dargestellt werden kann, ungeschwächt aufrecht erhalten wird<sup>1)</sup>.

Tessié du Motay<sup>2)</sup> liess sich (für England) folgendes Verfahren der Darstellung von Chlor patentiren. Die aus Manganchlorür bestehenden Rückstände von der Chlorentwicklung werden in einer Retorte bis zum Dunkelrothglühen erhitzt und durch Wasserdämpfe zersetzt, wobei neben Salzsäure wieder Mangansuperoxyd sich bilden solle.

Bei Gelegenheit der Schilderung des Weldon'schen Verfahrens der Regeneration des Mangansuperoxydes (das als Ausstellungsobject auf der internationalen Ausstellung zu London 1871 figurirte), bemerkt Abel<sup>3)</sup>, dass die Produktion von Chlorkalk in Grossbritannien und Irland sich gegenwärtig auf 75,000 Tonnen im Werthe von 6,250,000 Francs belaufe; die Fabrikation von chloresurem Kalk beträgt 75,000 Tonnen im Werthe von 2,000,000 Francs.

E. Biltz<sup>4)</sup> zieht aus seinen chlorometrischen Versuchen den Schluss, dass das schwefelsaure Eisenoxydul-Ammoniak<sup>5)</sup> in Folge seines Ammoniakgehaltes, das zum Freiwerden von Stickstoff Veranlassung gäbe, zur Chlorometrie sich nicht eigne. Ein Chlorkalk von 32 Proc. Chlor ergab mit dieser Probe nur 26 Proc. Dagegen bewährte sich die Probe mit Eisenvitriol vorzüglich und steht nach dem Verf. mit der von Penot auf gleicher Stufe<sup>6)</sup>. Die Probe mit Jodkalium dagegen ergab ein etwas zu hohes Resultat und der Verf. bestätigt hiernach, sowie auch auf Grund anderer Erfahrungen, dass dies allgemein der Fall ist, dass daher Mohr diese Probe zum Zwecke der Chlorkalkprüfung verwirft<sup>7)</sup>. Mohr ist näm-

1) W. Weldon's Adresse ist: Offices of Weldon's Chlorine Processes Company, (Limited), 59, Lincoln's Inn Fields, London.

2) Tessié du Motay, Deutsche Industriezeit. 1871 p. 388.

3) Abel, Monit. scientif. 1871 p. 721.

4) E. Biltz, Archiv der Pharm. (2) CXCVI p. 97; Zeitschrift für Chemie 1871 VII p. 288; Chem. Centralbl. 1871 p. 374.

5) Von A. Ewert (Jahresbericht 1863 p. 268) empfohlen.

6) Siehe dagegen die Arbeiten von A. Claude (Bayer, Kunst- u. Gewerbebl. 1854 p. 656), von Wittstein (Jahresbericht 1855 p. 104) u. namentlich die von Lunge (Jahresbericht 1868 p. 220).

7) Bei der grossen Bedeutung eines zuverlässigen chlorometrischen Verfahrens für die chemische Industrie und bei dem Umstande, dass häufig von Unberufenen leichtfertige Urtheile über chemisch-technologische Prüfungsmethoden in die Welt gehen, ist die Meinung eines der hervorragendsten Industriellen auf dem Gebiete der Chlorkalk- und Sodafabrikation besonderer Beachtung werth. Hr. Dr. Max Schaffner, Director der chemischen Fabrik in Augsburg, E., äussert sich in einem Briefe an mich (vom 20. April 1871) dahin, dass er uns, wie wol

lich der (*total irrigen* / D. Red.) Ansicht, dass die im Chlorkalke wol immer vorhandenen chlorsauren Verbindungen die Ursache sind, warum man mittelst Jodkalium zu viel Chlor findet, und der Verf. theilt diese Ansicht am so mehr, als nach seinen Versuchen dieselbe Methode bei der Prüfung des Chlorkwassers gute Resultate giebt. Verf. empfiehlt übrigens, die Chlorbestimmungen nicht in offenen Bechergläsern, sondern in verschliessbaren Flaschen vorzunehmen, da stets etwas Chlor frei wird, welches man wieder zur Absorption zu bringen hat; die Probe mit Eisenvitriol giebt in von Anfang sauren Flüssigkeiten zuverlässige Resultate; in alkalischer Flüssigkeit darf der Eisenvitriol nicht angewendet werden, weil das ausgeschiedene Eisen-oxydul sich beim Schütteln sehr leicht mit der Luft oxydirt<sup>1)</sup>.

Auf dem bekannten von Penny<sup>2)</sup> und von A. Streng<sup>3)</sup> in die Titiranalyse eingeführten Principe fussend, empfiehlt J. B. F. Herreshoff<sup>4)</sup> zur Chlorometrie die Anwendung einer Lösung von zweifach-chromsaurem Kali und Zinnchlorür. Bringt man Chlorkalk in saurer Lösung mit Zinnchlorür zusammen, so entsteht Zinnchlorid:

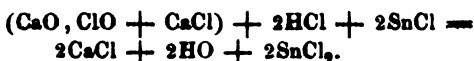
in allen deutschen Fabriken, war bisher Gay-Lussac's Chlorkalkprobe beibehalten worden, weil alle grösseren Verkäufe von Chlorkalk immer nach dem Ergebnisse der Gay-Lussac'schen Probe abgeschlossen werden. Wenn Sie mich nun fragen, welchen Werth Ihre Chlorkalkprobe für den Chlorkalkfabrikanten hat, so kann ich Ihnen mit voller Ueberzeugung die Versicherung geben, dass die Methode für die Praxis nichts zu wünschen übrig lässt. Der Fabrikant verlangt für das alltägliche Probiren von der Methode, dass dieselbe bei möglichster Genauigkeit schnell durchführbar sei und dass die Probe auch von einem Nichtchemiker, etwa einem eingelernten, intelligenten Aufseher, mit Sicherheit durchgeführt werden könne. Allen diesen Bedingungen entspricht Ihre Methode, wie kaum eine andere. Mit vollem Rechte kann sie daher jedem Chlorkalkfabrikanten anempfohlen werden. Seit einiger Zeit wird Ihre Methode als Controlprobe in unserem Laboratorium angewendet. Für jede einzelne Bestimmung nehmen wir eine besondere Menge Jodkaliumlösung, es ist dies ja keine Auslage, da man die Jodrückstände mit Leichtigkeit wieder auf Jod verarbeiten kann. — Wie ich durch directe Versuche gefunden habe, wird durch Zusatz von chlorsaurem Kalk zur Chlorkalklösung das Resultat Ihrer Chlorkalkprobe durchaus nicht beeinträchtigt.“ In ähnlichem Sinne wie Hr. Dr. M. Schaffner spricht sich der Director der chemischen Fabrik in Heinrichshall bei Gera aus, in welcher Fabrik meine Chlorkalkprobe seit längerer Zeit eingeführt ist. Wie bekannt, kam Cl. Winkler, welcher im vorigen Jahre (Jahresbericht 1870 p. 185) mein Verfahren der Chlorkalkprüfung einer scharfen Controle unterwarf, zu dem Schlusse, „dass das R. Wagner'sche Verfahren der Chlorkalkprobe, welches an Einfachheit und Eleganz jedes andere übertrifft, wol verdiene, in der Technik allgemein angewendet zu werden.“ R. Wr.

1) Die Chlorkalkprobe mit Eisenvitriol, die man fälschlicherweise die Graham'sche oder Otto'sche Probe zu nennen pflegt, rührt von Dalton her. Vergl. Schweiggers Journ. (alte Folge) X p. 454.

2) Chemic. Gazette 1850 p. 330; Liebig u. Kopp, Jahresbericht 1850 p. 599; 1851 p. 633; 1852 p. 720.

3) Poggend. Annal. XCII p. 57; Ann. der Chemie u. Pharm. XCII p. 411; Journ. f. prakt. Chemie LXII p. 306; Dingl. Journ. CXXXIII p. 220; Liebig u. Kopp, Jahresbericht 1854 p. 716.

4) J. B. F. Herreshoff, Americ. Chemist 1871 p. 279; Chemic. News 1871 Nr. 604 p. 298; Reimann's Färberzeit. 1871 Nr. 36 p. 284; Chem. Centralbl. 1871 p. 394; Deutsche Industriezeit. 1871 p. 356.



Das unverändert gebliebene Zinnchlorür wird mit einer titrirten Lösung von zweifach-chromsaurem Kali bestimmt, indem man zur Flüssigkeit einige Tropfen Jodkalium-Stärke setzt und blau titriert. G. Lunge<sup>1)</sup> verwirft vorstehende Methode nicht, wendet aber mit Recht die Veränderlichkeit des Titors des Zinnchlorür ein. M. Reimann<sup>2)</sup> sagt über dieselbe, man solle eine gewogene Menge reines Zinn, also Stanniol (das jedoch mitunter mehr als 1 Proc. Kupfer enthält, d. Red.) in Salzsäure lösen, damit den Chlorkalk mischen, aber anstatt des chromsauren Kalis mit Chamaeleon titrieren.

J. Smyth jun.<sup>3)</sup> sucht die Chlorometrie dadurch zu verbessern, dass er die Chlorkalklösung mit Soda füllt und das klare Filtrat untersucht. Durch allmäligen Zusatz könne man auch zugleich den Kalkgehalt bestimmen.

Auch N. Graeger<sup>4)</sup> lässt seine Stimme in Sachen der Chlorometrie vernehmen und kritisirt Wagner's chlorometrisches Verfahren. Es ist ersichtlich, dass Graeger die Arbeiten von Cl. Winkler u. A. nicht gelesen hat, er würde sonst nicht längst abgethane Sachen abermals zur Sprache gebracht haben.

H. M. Baker<sup>5)</sup> will Salzsäure aus den alkalischen Chloriden mittelst Thonerdehydrat bei hoher Temperatur darstellen<sup>6)</sup>. Ebenso reservirt sich der Patentinhaber das Recht, aus Salzsäure und schwefliger Säure bei Gegenwart von Chlorcalcium, Chlor und Schwefel darzustellen. (Wir denken, dieses Recht wird dem Patentträger in der nächsten Zeit nicht streitig gemacht werden! D. Red.)

J. Mayrhofer<sup>7)</sup> hat das Verhalten der Arsensäure gegen Salzsäure untersucht. Nach H. Rose kann man ein Gemenge von Arsensäure und Salzsäure destilliren, ohne dass, ausser gegen das Ende der Arbeit, Arsen mit übergeht; man sollte also arsenhaltige Salzsäure durch Digestion mit etwas Braunstein und nachherige Destillation vom Arsen befreien können. Destillirt man Salzsäure, welche arsenige Säure enthält, so geht alles Arsen in das Destillat über, Anfangs am meisten; digerirt man die Salzsäure (von 1,09 bis 1,01 Dichte) vorher mit Braunstein, so bleibt zwar fast die ganze Menge des Arsens zurück; aber in jeder Fraction lassen sich Spuren

1) G. Lunge, Chemic. News 1871 Nr. 606 p. 5; Chem. Centralbl. 1871 p. 471.

2) M. Reimann, Färberzeit. 1871 Nr. 36 p. 284; Deutsche Industriezeit. 1871 p. 415.

3) J. Smyth, Chemic. News 1871 Nr. 612 p. 75; Chem. Centralbl. 1871 p. 585.

4) N. Graeger, Polyt. Notizbl. 1871 p. 289.

5) H. M. Baker, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1871 p. 286.

6) Die vollständige Literatur über dieses keineswegs neue Verfahren ist zusammengestellt im Jahresbericht 1865 p. 326.

7) J. Mayrhofer, Annalen der Chemie u. Pharm. CLVIII p. 326; Chem. Centralbl. 1871 p. 433.

Arsen nachweisen, auch wenn man in einem Kolben oder in einer aufrechten Retorte destillirt. Destillirt man reine Arsensäure mit reiner rauchender Salzsäure, so enthält das Destillat von Anfang bis zu Ende beträchtliche Mengen Arsen, und zwar neben Chlor, das sich auch in den letzten Destillaten nachweisen lässt, wenn man dafür sorgt, dass das flüssige Destillat (Arsenchlorür) in das Destillationsgefäß zurückfließt. Die Arsensäure wird um so leichter durch Salzsäure zersetzt, je concentrirter die Säure ist; destillirt man Arsensäure mit verdünnter Salzsäure (1,04 Dichte), so geht erst dann Arsen mit über, wenn die Salzsäure bei fortgesetzter Destillation concentrirter wird; trockne Arsensäure wird durch rauchende Salzsäure schon in der Kälte zersetzt. Trocknes Arsensäureanhydrid wird durch trocknen Chlorwasserstoff in der Kälte selbst bei  $-20^{\circ}$  unter Bildung von Chlor zu reinem Arsenchlorür zersetzt; ein Theil des Arsenchlorürs wird durch das entstehende Wasser gelöst. Bei  $-20^{\circ}$  wird das Arsenchlorür durch Chlor nicht in Arsenchlorid verwandelt; mit Chlor behandeltes Arsenchlorür erleidet dabei keine Gewichtszunahme. Dagegen lässt sich Salzsäure nach dem Verfahren von A. Bettendorf<sup>1)</sup> vom Arsen befreien. Die Säure wurde mit Zinnchlorür versetzt, wobei Arsen mit wenig Zinn fällt, filtrirt, mit Wasser bis zu 1,12 Dichte verdünnt und destillirt. Auch lässt sich das Arsen abscheiden, wenn man die Salzsäure mit etwas Wasser verdünnt, wiederholt und längere Zeit mit Schwefelwasserstoff behandelt und filtrirt.

### Brom.

C. R. A. Wright<sup>2)</sup> bestimmte das specifische Gewicht der wässrigen Bromwasserstoffsäure. Er erhielt folgende Resultate:

HBr in Proc.	Spec. Gew. bei $15^{\circ}$ C.
10,4	1,080
23,5	1,190
30,0	1,248
40,8	1,385
48,5	1,475
49,8	1,515

Daraus construirte der Verf. folgende Tabelle:

HBr in Proc.	Spec. Gew. bei $15^{\circ}$ C.
0	1,000
5	1,038
10	1,077
15	1,117
20	1,159
25	1,204
30	1,252
35	1,305
40	1,365
45	1,435
50	1,515

1) Jahresbericht 1869 p. 219.

2) C. R. A. Wright, Chemic. News 1871 Nr. 600 p. 242; Chem. Centralblatt 1871 p. 387.

Auf grosse Genauigkeit, sagt der Verf., machen diese Zahlen keinen Anspruch<sup>1)</sup>.

H. Kämmerer<sup>2)</sup> empfiehlt das Brom anstatt des Chlors zu analytischen Zwecken; P. Waage<sup>3)</sup> gleichfalls.

Nach H. Chandler<sup>4)</sup> belief sich die Produktion an Brom in den Vereinigten Staaten im Jahr 1870 auf 125,000 Pfund (= 1250 Centner). Die Bromgewinnung geht hauptsächlich vor sich zu Tarentum, Sligo, Natrona, Pomeroy, Ohio und Kanawha<sup>5)</sup>.

### J o d.

G. E. Wittstein<sup>6)</sup> bespricht die Verunreinigung des Jods mit Jodcyan, die früher schon von Scanlan<sup>7)</sup>, von F. Meyer<sup>8)</sup> und von Kloboch<sup>9)</sup> beobachtet worden war. Der Letztere erhielt aus 80 Pfund solchen Jods durch Zusammenreiben mit Quecksilber und Sublimiren neben Quecksilberjodid 12 Unzen (15 Proc.) Jodcyan in zolllangen Nadeln. Im vergangenen Sommer kam Verf. durch J. C. Sticht (Fabrikant chemischer und pharmaceutischer Produkte in Brooklyn bei New-York) in den Besitz einer Quantität ebenso verunreinigten Jods, welches von weissen Nadeln Jodycans reichlich durchsetzt war. (a.) Sticht hatte versucht, das Jodcyan mit Jod durch Sublimation annähernd zu trennen, allein ohne den gewünschten Erfolg, denn es war dabei auch sehr viel Jod mit entwichen. Von diesem Sublimat erhielt Verf. ebenfalls eine Portion. (b.) Semenoff (aus St. Petersburg) übernahm die Bestimmung des Jodycans in diesen beiden Präparaten und verfuhr auf nachstehende Weise. Probe a. 10 Gran dieser Handelswaare wurden mit 16 Gran metallischem Quecksilbers unter Zusatz einiger Tropfen Weingeist bis zur Bindung sämtlichen freien Jods zusammengerieben, nach dem Verdunsten des Weingeistes das grünliche Pulver in einem Cylinderglase mit etwa  $1\frac{1}{2}$  Unzen Wasser angerührt, nach vollständigem Absetzen auf einem tarirten Filter gesammelt, gewaschen und bei 50° getrocknet. Es wog 23,125 Gran, mithin betrug der Verlust (Jodcyan)  $26 - 23,125 = 2,875$  Gran oder 28,75 Proc. der Waare. Die von dem grünlichen Pulver (Gemenge von Quecksilberjodür und Quecksilber) getrennte wässrige Flüssigkeit lieferte durch Verdunsten 2,500 Gran Jodcyan, folglich

1) Vergl. die Arbeit von Topsöe, Jahresbericht 1870 p. 194.

2) H. Kämmerer, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1871 p. 218; Dingl. Journ. CC p. 157; Jahrbuch f. Pharm. 1871 XXXV p. 301.

3) P. Waage, Zeitschrift für analyt. Chemie 1871 p. 206; Chem. Centralbl. 1871 p. 486.

4) H. Chandler, Chemic. News 1871 Nr. 586 p. 77.

5) Jahresbericht 1870 p. 195.

6) G. E. Wittstein, Vierteljahrschrift für pract. Pharm. 1871 XX p. 261; Jahrbuch für Pharm. 1871 XXXV p. 297; Dingl. Journ. CC p. 310; Polyt. Centralbl. 1871 p. 591; Chemic. News 1871 Nr. 605 p. 309.

7) Chem. Soc. Mem. 1847 III p. 321.

8) Archiv der Pharm. (2) LI p. 29; Pharm. Centralbl. 1847 p. 687.

9) Archiv der Pharm. (2) LX p. 34; Pharm. Centralbl. 1850 p. 141.

etwas weniger als die Gewichts-differenz ergeben hatte. Da aber bei dieser Verdunstung sehr leicht Jodcyan verloren gegangen sein konnte, so verdient die erst erhaltene Zahl den Vorzug. Probe b. 10 Gran mit 16 Gran Quecksilber verrieben, dann mit Wasser ausgesüsst und getrocknet, lieferten 20,8125 Gran grünlichen Pulvers. Folglich  $26 - 20,8125 = 5,6875$  Gran oder 56,875 Proc. Jodcyan. Herzog hat gefunden, dass jodcyanhaltiges Jod durch Behandeln mit metallischem Eisen und Wasser eine Flüssigkeit liefert, welche neben Eisenjodür auch Eisencyanür enthält, dass aber durch kohlenaures Kali der ganze Cyangehalt mit dem Eisen ausgefällt wird, weshalb das in dieser Weise aus jodcyanhaltigem Jod bereitete Jodkalium frei von Cyankalium ist. — Diese Erfahrung Herzog's ist um so beachtenswerther, weil selbst ein kleiner Gehalt des Jodkaliums an Cyankalium die Verwendung desselben zu medicinischen Zwecken unmöglich machen würde. —

C. R. A. Wright<sup>1)</sup> bestimmte das specifische Gewicht der wässrigen Jodwasserstoffsäure<sup>2)</sup>. Er fand folgende Zahlen:

HJ Proc.	Spec. Gew. bei 15° C.
51,9	1,708
47,2	1,551
39,2	1,442
30,3	1,297
18,5	1,175
5,9	1,053

Daraus construirte er nachstehende Tabelle:

HJ Proc.	Spec. Gew. bei 15° C.
0	1,000
5	1,045
10	1,091
15	1,138
20	1,187
25	1,239
30	1,296
35	1,361
40	1,438
45	1,533
50	1,650
52	1,700

### Salpetersäure.

Zur Darstellung von Salpetersäure äussert Tessié du Motay<sup>3)</sup> die kühne Idee, über Manganate, Permanganate oder Chromate bei 340—560° ein Gemenge von Ammoniakgas und Sauerstoff zu leiten und die hierbei sich bildenden Nitate in der Dunkelrothglühhitze durch Luft und Dampf zu zersetzen, wobei sich Salpetersäure bilde und wieder Manganat

1) C. R. A. Wright, Chemic. News 1871 Nr. 601 p. 253; Chem. Centralbl. 1871 p. 387.

2) Vergl. Topsøe, Jahresbericht 1870 p. 196.

3) Tessié du Motay, Deutsche Industriezeit. 1871 p. 388.

oder Chromat gebildet werde. (Auf dem Papiere nimmt sich vorstehende Methode ganz prächtig aus! D. Red.)

J. H. Johnson<sup>1)</sup> liess sich (für H. M. Baker in Williamsburg, U. S.) in England ein Patent ertheilen auf die Darstellung von Salpetersäure aus Salpeter und Thonerde; das zurückbleibende Natron-Aluminat wird durch Kohlensäure in Soda und in Thonerde zersetzt. (Dieses Verfahren rührt von mir her und wurde bereits 1867 in England patentirt<sup>2)</sup>. R. W.)

### Phosphor.

Gerland<sup>3)</sup> hat seine Arbeiten über die Einwirkung der schwefligen Säure auf die Phosphate fortgesetzt. Das eine der sich hierbei bildenden Sulfite des Calciums zeichnet sich durch grosse Beständigkeit aus und wird von dem Verf. als Düngmittel und als Desinfectionsmittel empfohlen.

Beiträge zur Untersuchung der Phosphorite und zur Chemie der Superphosphate gaben R. Fresenius<sup>4)</sup>, J. König<sup>5)</sup> und K. Birnbaum<sup>6)</sup>.

### Sauerstoffgas.

H. Vogel<sup>7)</sup> (in Berlin) bringt Mittheilungen über die New-York-Oxy-Hydrogen-Company, namentlich über die Erzeugung von Sauerstoff (und Wasserstoff; s. d.) nach dem Verfahren von Tessié du Motay, eine Methode, die nicht nur an und für sich ingeniös, sondern auch wissenschaftlich von höchstem Interesse und praktisch ist. Dennoch ist in Europa das Verfahren nicht viel über das Stadium des Versuchs hinausgekommen. In New-York dagegen fand der Verf. eine nicht unbedeutende Anstalt, in der bereits Sauerstoff (und Wasserstoff) fabrikmässig dargestellt wird. Verf. wurde zuerst durch Prof. Joy vom *Columbia College* in New-York darauf aufmerksam gemacht, der einen eisernen Cylinder zeigte, vollkommen ähnlich unsern Selterwasser-Recipienten, welcher 60 Gallonen Sauerstoff von circa 10 Atmosphären Druck enthielt und welcher dort nach seiner

1) J. H. Johnson, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1871 p. 620.

2) Jahresbericht 1867 p. 196.

3) Gerland, Chem. News 1871 Nr. 591 p. 136; Journ. f. pract. Chemie 1871 IV p. 97 u. Chem. Centralbl. 1871 p. 355 u. 658. (Der Redaktion des Chem. Centralblattes passirt es bisweilen, dass sie den nämlichen Artikel zweimal bringt!)

4) R. Fresenius, Zeitschrift für analyt. Chemie 1871 p. 133—157.

5) J. König, Zeitschrift für analyt. Chemie 1871 p. 305.

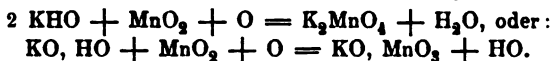
6) K. Birnbaum, Zeitschrift für Chemie 1871 XIV p. 137—145.

7) H. Vogel, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1870 p. 901; Dingl. Journ. CXCLX p. 109; Polyt. Centralbl. 1871 p. 47; Deutsche Industriezeit. 1870 p. 500; Gewerbeblätter für Kurhessen 1871 Nr. 18 u. 19 p. 71; Württemberg. Gewerbebl. 1871 Nr. 18 p. 190; Bullet. de la soc. chim. 1871 Janv., F.

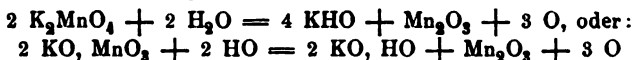


Angabe für 5 Dollars *greenbacks* (circa 6 Thlr. preussisch) von der oben erwähnten Compagnie abgegeben werde. Dieser käufliche Sauerstoff wird in Amerika vielfach benutzt, nicht bloss für chemische Experimente, sondern auch zu medicinischem Gebrauch und zur Erzielung intensiver Lichtquellen für Leuchttürme, Signale, Bauten, Laterna magica u. s. w. So wurden die Wasserbauten der jetzt in Ausführung begriffenen grossen Brooklynbrücke über den Eastriver mit Hydrooxygengas erleuchtet und sind dort zwölf Lampen in Betrieb, die täglich 2000 Kubikmeter Sauerstoff verbrauchen.

Verf. nahm die Gelegenheit wahr, diese Sauerstofffabrik kennen zu lernen und giebt nachfolgend seine Notizen darüber. Es ist bekannt, dass ein Gemenge von Aetzkali oder Aetznatron mit Braunstein an der Luft leicht geglüht oder besser bis circa  $450^{\circ}$  C. erhitzt Kaliummanganat liefert:



Erhitzt man dieses Gemenge in einem überhitzten Dampfströme, so geht die umgekehrte Zersetzung vor sich:



Sauerstoff entweicht und es bleibt ein Gemenge von Aetzkali und Mangansesquioxyd zurück, das in einem Luftstrom geglüht, wiederum sich in Kaliummanganat verwandelt. Dieser Process kann mit derselben Mischung unzählige Male wiederholt werden, so dass die Quantität von Sauerstoff, welche dieselbe Portion des Gemenges liefert, theoretisch bis ins Unendliche geht. Sind die Materialien rein und in obigem Verhältniss gemengt, so liefern sie nach der Formel  $14\frac{1}{2}$  Proc. Sauerstoff, 100 Zollpfund demnach etwas über 5 Kubikmeter. Die technischen Vorrichtungen zur Ausübung dieses Processes erinnern sehr an die gewöhnlichen Leuchtgaszerzeuger. Das Gemenge von 1 Theil Braunstein und  $\frac{1}{2}$  Theil Aetznatron wird zunächst mit Wasser übergossen und in einer eisernen Schaafe unter tüchtigem Umrühren abgedampft, dann in einem kleinen Flammofen o (Fig. 50) calcinirt und schliess-

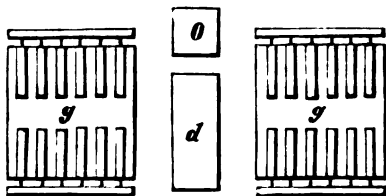
Fig. 50.



lich in die eisernen Retorten (Fig. 51), die den gewöhnlichen Glasretorten ähneln, eingetragen. Um das Schmelzen zu verhüten, mengt man die Masse vorher mit Kupferoxyd und rohem Manganoxyd. Die Retorten (in Fig. 50 in Längs- und Querschnitt dargestellt) haben eine Art Rost, auf welchem die Masse aufgeschichtet wird, so dass oben und unten ein leerer Raum bleibt. Die Retorten sind 6 Fuss lang und 2 Fuss weit. 12 Retorten liegen in einem Ofen, je 6 *dos à dos*. Die Quantität von Manganatmischung beträgt für jede Retorte 900 Pfund. Dampf und Luft treten oben ein, gehen durch

die poröse Masse und treten durch das Rohr *f* (Fig. 50) wieder aus. Sobald die Retorten zur Kirschrothglut erhitzt sind, wird erhitzte Luft eingepumpt, dieselbe passirt vorher ein Gefäss mit Aetznatronlauge, um die Kohlensäure abzugeben, welche sonst sich mit dem Aetznatron der Schmelze vereinigen und dieses unwirksam machen würde. 15 Minuten Erhitzen im Luftstrome genügen zur Oxydation, die Desoxydation erfolgt alsdann durch Einleiten von überhitztem Dampf (aus dem Kessel *d*, Fig. 51) von circa 10 Pfund Ueberdruck durch dieselben Rohre. Innerhalb 10 Minuten ist aller Sauerstoff fortgeführt und wird von dem beigemischtem Dampf in einem Condensator befreit, in welchen kaltes Wasser sprüht.

Fig. 51.



Das Gas wird in einem grossen Blechgasometer gesammelt, um schliesslich nach Bedarf mit einer Compressionspumpe in kleine Recipienten von Eisenblech gefüllt zu werden. Bei des Verf.'s Anwesenheit wurden täglich 30000 Kubikfuss Sauerstoff dargestellt und zwar den Kubikfuss zu einer Atmosphäre zu circa 2 Sgr. (= 7 kr. s. W.). In der Regel werden 6 Retorten mit Luft gespeist, während die sechs übrigen gedämpft werden<sup>1)</sup>.

Ueber Mallet's Verfahren der Extraktion von Sauerstoff aus der Luft<sup>2)</sup> sind von J. Philipps<sup>3)</sup> weitere Mittheilungen gemacht worden. In der Fabrik von Krebs Kroll & Co. in Berlin wird nach einer Mittheilung von Mierzinsky<sup>4)</sup> der Sauerstoff folgendermaassen bereitet: 10 Quart Wasser, 10 Pfd. Chlorkalk und 1 Pfd. Kupfernitrat werden in einem Glasballon im Wasserbad erhitzt; es bilden sich 14 Kubikfuss Sauerstoff, die in der Fabrik für  $7\frac{1}{2}$  Sgr. pro Kubikfuss abgegeben werden. Zur Bereitung des Ozon werden 1 Pfd. Kalibichromat und 2 Pfd. rauchende Schwefelsäure in einem Ballon im Sandbad erhitzt; es bilden sich 3 Kubikfuss Ozon, die für 15 Sgr. pro Kubikfuss abgegeben werden.

1) Eine ganz vorzügliche Rolle spielt das Hydrooxygengaslicht (nach H. Vogel) für die Benutzung der *Laterna magica*. Dieses Instrument, welches in Deutschland höchstens nur noch als eine optische Spielerei angesehen wird, ist in Amerika ein wichtiges Mittel für den Unterricht. Man druckt nämlich wissenschaftliche Abbildungen oder technische Zeichnungen kleineren Umfanges auf durchsichtige Gelatinetafeln, oder fertigt darnach Glasphotographien, die nachher, bis 100fach durch die *Laterna magica* vergrössert, zur Demonstration in Vorlesungen dienen und ein viel besseres Bild gewähren, als unsere im grossen Maassstabe gezeichneten oft sehr mangelhaften Wandtafeln. Kleine am Schreibtische auf Gelatine gezeichnete Skizzen, oder aus wissenschaftlichen Werken entnommene Holzschnitte etc. werden auf diese Weise mit leichter Mühe einem grossen Zuhörerkreise anschaulich gemacht. Diese Vorrichtung ist auch bei Tag anwendbar, falls das Tageslicht durch Vorhänge gedämpft wird.

2) Jahresbericht 1870 p. 205 u. 731.

3) J. Philipps, Dingl. Journ. CXCIX p. 112; CC p. 466; Deutsche Industriezeit. 1871 p. 156; Chem. Centralbl. 1871 p. 287.

4) Deutsche Industriezeit. 1871 p. 38.

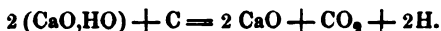
## Literatur.

Jos. Philipps, Der Sauerstoff. Vorkommen, Darstellung und Benutzung desselben zu Beleuchtungszwecken, nebst einem neuen Verfahren der Sauerstoff-Beleuchtung. Mit in den Text gedruckten Holzschnitten und zwei lithograph. Tafeln. Berlin 1871. J. Springer.

Die vorliegende Broschüre giebt eine vollständige Uebersicht über die Geschichte des Sauerstoffs und die neueren Methoden der Gewinnung desselben auf chemischem und physikalischem Wege, so wie die Verwendung des Sauerstoffgases zu Beleuchtungszwecken (vergl. Jahresbericht 1870 p. 728) und ist als eine beachtenswerthe Erscheinung auf dem Gebiete der chem. technologischen Literatur des Jahres 1871 angelegentlich zu empfehlen.

## Wasserstoffgas.

A. Vogel<sup>1)</sup> (in Berlin) berichtet über die Fabrikation von Wasserstoffgas bei der *Oxy-Hydrogen-Gas-Company* in New-York nach der Methode von Tessié du Motay und Maréchal<sup>2)</sup> durch Erhitzen von Kalkhydrat mit Anthracit. Die Zersetzung geht nach folgender Gleichung vor sich:



Das Gemenge wird in ganz ähnlichen Retorten erhitzt, wie die Mangan-salze für die Sauerstofferzeugung (siehe Sauerstoffgas). Der Process der Wasserstoffentwicklung dauert bei Rothglut 15 Minuten. Es wird dann Dampf eingeleitet, dadurch wieder Kalkhydrat gebildet und dieses durch abermaliges Erhitzen ersetzt. Natürlich wird die Kohle (Anthracit) nach und nach aufgezehrt und hält das Gemenge daher nur drei Wochen aus, dann ist Zusatz neuer Kohle nöthig. Der Preis des so gelieferten Wasserstoffes ist 2 Cents pro Kubikfuss und werden jetzt täglich an 2000 Kubikfuss gefertigt und ebenfalls in Cylindern von Kesselblech, auf 10 Atmosphären comprimirt, verkauft. Der Bedarf an Wasserstoff ist bedeutend geringer als jener an Sauerstoff, da zum Speisen der Hydrooxygengaslampen meistens Leuchtgas oder neuerdings Alkohol gebraucht wird<sup>3)</sup>. —

## Kohlenstoff.

Berthelot<sup>4)</sup> lieferte Beiträge zur Geschichte des Kohlenstoffs. Der Meteorit von Cranbourne bei Melbourne (Australien) enthält

1) A. Vogel, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1870 p. 904; Dingl. Journ. CXCLIX p. 111; Polyt. Centralbl. 1871 p. 49; Deutsche Industriezeit. 1870 p. 500; Gewerbebl. für Kurhessen 1871 Nr. 18 und 19 p. 71; Württemberg. Gewerbebl. 1871 p. 98; Chem. Centralbl. 1871 p. 190; Bullet. de la soc. chim. 1871 Janv., Févr. et Mars p. 142.

2) Jahresbericht 1868 p. 264.

3) Ueber das nämliche Verfahren der Wasserstoffdarstellung siehe Journ. Chem. Soc. (2) IX p. 166 u. Chem. Centralbl. 1871 p. 322.

4) Berthelot, Compt. rend. LXXIII pag. 494; Chem. Centralblatt 1871

unter anderem Fragmente von Pyrit und amorphem Kohlenstoff, welchen man in der Regel als Graphit bezeichnet. Der Verf. schliesst aus dem Verhalten dieses Kohlenstoffes gegen Salpetersäure oder gegen ein Gemenge von Salpetersäure und chlorsaurem Kali, dass derselbe identisch ist mit dem im Roheisen enthaltenen sogen. Graphit, nicht aber mit dem natürlichen Graphit. Das erhaltene Oxydationsprodukt zeigte alle Eigenschaften, welche dasjenige besitzt, das man auf gleichem Wege aus dem Roheisengraphit erhält, aber verschieden von dem aus natürlichem Graphit dargestellten Oxydationsprodukte. Man kann daher annehmen, dass der Kohlenstoff des Meteorits von Cranbourne im geschmolzenen Eisen gelöst war und sich durch ein rasches Erstarren der Masse abgeschieden hat. Aus dem gleichzeitigen Vorkommen von Pyrit lässt sich ferner schliessen, dass der Kohlenstoff durch Einwirkung des glühenden Eisens auf Schwefelkohlenstoff und nicht auf Kohlenoxyd entstanden ist; denn als der Verf. solchen Kohlenstoff, der nach dem Verfahren von Gruner<sup>1)</sup> erhalten worden war, mit einem Gemenge von Salpetersäure und chlorsaurem Kali behandelte, löste sich derselbe fast vollständig auf, ähnlich wie der im Roheisen chemisch gebundene Kohlenstoff. Hieraus folgt zugleich, dass der natürliche Graphit nicht aus Eisen abgeschieden sein kann, denn er weicht sowol von dem in dem Roheisen enthaltenen krystallisirten, als auch von dem darin chemisch gebundenen Kohlenstoffe ab. Ebenso wenig kann der natürliche Graphit aus Anthracit oder aus organischen Substanzen, welche bei gewöhnlicher oder wenig hoher Temperatur verkohlt worden sind, entstanden sein, denn weder der Anthracit, noch die aus organischen Substanzen entstandene Kohle geben vor oder nach dem Glühen Graphitsäure. Um jene in Graphit zu verwandeln, muss man die ausserordentlich hohe Temperatur des Volta'schen Bogens anwenden; dagegen erhält man reichliche Mengen von Graphit durch *Zersetzung des Schwefelkohlenstoffes bei hoher Temperatur*.

Joh. Stingl<sup>2)</sup> untersuchte (in Prof. Alex. Bauer's Laboratorium in Wien) einen Graphit aus Steiermark<sup>3)</sup>, aus den Graphitgruben stammend, die sich von den Orten Gaishorn nach Lorenzen und Singsdorf bis Einöd bei Rottenmann in Obersteiermark erstrecken. Diese Graphitproben zeigten ein grossblättriges Gefüge, starken Metallglanz und im Durchschnitte ein spec. Gew. von 2,1443. Zur Analyse wurden sowohl feinere Stücke des Rohgraphites als auch solche Proben verwendet, welche aus minder feinen Sorten durch Schlämmen mittelst des Schön'schen Schlämm-Apparates erhalten wurden. Ausserdem erstreckte sich die Analyse auf Quarzstücke, welche an einzelnen Stellen (besonders im Hangenden) den Graphit durchsetzen. Der Kohlenstoff wurde durch Verbrennen einer gewogenen

1) Jahresbericht 1871 p. 79.

2) Joh. Stingl, Dingl. Journ. CXCIX n. 115; Chem. Centralbl. 1871 p. 180; Berggeist 1871 Nr. 19 p. 114.

3) Die im „Berggeist“ erwähnte Graphitprobe, Dingl. Journ. CXCIX p. 430), der von Stingl unter dem Namen „anthracitischer Graphit“, w zurück.

und getrockneten Menge Graphites im Sauerstoff-Strome bestimmt, welche Methode in vorliegendem Falle vollkommen zufriedenstellende Resultate gab, da die Natur der Asche derart war, dass dieselbe beim Erhitzen nicht sinterte. Verf. überzeugte sich hierbei, dass man übereinstimmende Resultate erhält, wenn der Graphit direct im Sauerstoff-Strome verbrannt, oder wenn derselbe vor der Verbrennung abwechselnd mit Salzsäure, Flusssäure, Salpeter-Salzsäure und heissem Wasser behandelt wird. Nur die eine Vorsicht ist beim Verbrennen im Sauerstoff-Strome nothwendig, den möglichst fein gepulverten Graphit in einer sehr dünnen Schichte im Platinschiffchen zu vertheilen. — Die directe Verbrennung des Graphites an der Luft gab in vorliegendem Falle ziemlich gute Resultate; allein diese Methode dürfte nur dann angezeigt sein, wenn derselbe frei von Schwefeleisen ist. Im entgegengesetzten Falle gewährt die Anwendung des Sauerstoff-Stromes nach Art der Elementar-Analyse den Vortheil, die gebildete schweflige Säure zurückzuhalten. Die Kohlenstoff- und Aschenbestimmungen von drei verschiedenen Proben des Rohgraphites ergaben, dass 100 Theile desselben enthalten:

	I.	II.	II.
Kohlenstoff	85,00	87,16	82,21
Asche	14,89	12,66	17,92
Summe	99,89	99,82	100,13

Ausserdem wurde eine Probe eines ungeschlämmten Graphites nebst dem von diesem eingeschlossenen Quarze vollständig analysirt und hierbei folgende Resultate erhalten:

100 Theile Graphit enthielten:

Kohlenstoff	82,4
Kieselsäure	12,38
Thonerde	3,9
Eisenoxyd	0,53
Manganoxyduloxyd	0,62
Kalk	0,02
Alkalien	Spuren
Summe	99,85

100 Theile Quarz gaben:

Kieselsäure	99,20
Eisenoxyd	0,46
Thonerde	0,12
Summe	99,72

Die Analyse zweier geschlämmten Proben, wovon die eine (I) mittelst des erwähnten Schlämmapparates erhalten wurde und die andere (II) an der Grube aus einer schlechteren Sorte Graphit (herrührend von dem sogenannten Ausbiss des Hangenden) geschlämmt wurde, ergab in 100 Theilen:

	I.	II.
Kohlenstoff	81,1	55,8
Kieselsäure	11,61	21,00
Thonerde	5,6	14,56
Eisenoxyd	2,0	4,84
Manganoxyd		
Alkalien	Spuren	0,62
Schwefel	"	0,3
Glühverlust	0	2,43
Summe	100,31	99,55

Wie die oben mitgetheilten Untersuchungen zeigen, ist dieser steierische Graphit nicht nur durch hohen Kohlenstoffgehalt, sondern namentlich dadurch ausgezeichnet, dass er nur wenig einer hauptsächlich aus Quarz bestehenden Asche enthält und nach den uns vorliegenden Proben zu schliessen ganz frei von Schwefeleisen ist; denn nur in den am Rande des Hangenden vorkommenden Stücken konnten Spuren von Schwefel nachgewiesen werden, welcher wol nur von eingesprengtem Gesteine herrühren dürfte.

Ueber die Verwerthung der Gährungskohlensäure, die seit Jahren einen stehenden Artikel in der chem. technolog. Literatur<sup>1)</sup> ausmacht, theilt E. Pfeiffer<sup>2)</sup> mit, dass diese Kohlensäure in Frankreich schon seit Jahren eine industrielle Anwendung finde. Es wird dies durch einfache Ueberdeckung der Gährungsbottiche mit 8—10 Centimeter starken Bohlen ermöglicht, die nur eben nach der vorderen Seite zu eine 1 Meter im Quadrat betragende und durch einen Deckel fast luftdicht schliessende Oeffnung zum Einsteigen der Reinigung halber frei lassen. In Mitten dieses Deckels schliesst sich auf ein rundes Loch eine Schiebevorrichtung zum Verschiessen und an diese das eisenblecherne Leitungsrohr an, das mit einem eingeschalteten Reservoir und von diesem aus mit einer kräftigen Aspirationspumpe, die zugleich als bewegende Kraft dienen kann, in Verbindung steht. Jedoch findet hierbei etwas Essigbildung aus dem gleichfalls mit aspirirtem Alkohol statt, auch darf man im Durchschnitte auf kaum mehr als einen Gehalt von 20—25 Proc. der aspirirten Luft an Kohlensäure rechnen.

Zum Reinigen der aus Kalksteinen entwickelten Kohlensäure<sup>3)</sup> empfiehlt E. Pfeiffer<sup>4)</sup> das Gas durch Olivenöl zu leiten, dem man durch eingelegte Bimsteinstückchen möglichst viel Berührungspunkte mit dem durchstreichenden Gase abgewinnen kann. Dieses Mittel leistet auch in der von Mallet in der Pariser Gasanstalt eingeführten directen Bereitung gesättigter Ammoniakflüssigkeit aus Theerwasser sehr wesentliche Dienste zur Absorption der Kohlenwasserstoffe und empyreumatischen Oele; auch kann sein Preis hierbei nicht sehr in die Wage fallen, da es durch Erhitzen immer wieder leicht von den flüchtigen Geruchsprincipien befreit werden kann und schliesslich immer noch zur Fabrikation von Wichse oder Schmiere tauglich bleibt.

#### *Anhang.*

#### **Die Aräometerscalen.**

G. Th. Gerlach<sup>5)</sup> giebt eine Zusammenstellung der specifischen Gewichte, die den Graden der Aräometerscalen ent-

1) Jahresbericht 1859 p. 159; 1868 p. 265; 1869 p. 227.

2) E. Pfeiffer, Archiv der Pharm. CXC VII p. 224; Chem. Centralbl. 1871 p. 657.

3) Jahresbericht 1867 p. 205 und 207.

4) E. Pfeiffer, Archiv der Pharm. CXC VII p. 223; Chem. Centralbl. 1871 p. 657.

5) G. Th. Gerlach, Dingl. Journ. CXCVIII p. 437; Chem. Centralbl. 1871 p. 167.

sprechen. Aus der früheren Arbeit des Verf.'s<sup>1)</sup> war es bereits möglich geworden, eine kritische Sichtung der vielen Tabellen eintreten zu lassen, welche sich in den Hand- und Lehrbüchern über diesen Gegenstand vorfinden und welche namentlich bei dem gebräuchlichsten Aräometer, der Baumé'schen Spindel, eine endlose Confusion herbeigeführt hatten und jedes Urtheil über die Richtigkeit oder Fehlerhaftigkeit der verschiedenen Tabellen trübten. Bei der hier folgenden Zusammenstellung der specifischen Gewichte, welche den einzelnen Graden der allgemeinen Aräometerskalen entsprechen, ist daher auf die früheren Abhandlungen zu verweisen.

Die specifischen Gewichte für die Skalen schwerer oder leichter als Wasser wurden nach folgenden Formeln berechnet:

1) Bei den Volumeterskalen nach Gay-Lussac nach der Formel  $\frac{100}{n} = s$ .

2) Bei der Skale des hundertgradigen Aräometers nach der Formel  $\frac{100}{0 \ 0 \pm n} = s$ .

3) Bei der Skale des amtlichen preussischen Aräometers nach Brix gilt die Formel  $\frac{400}{400 \pm n} = s$ .

4) Bei der Aräometerskale nach Twaddle<sup>2)</sup> gilt die Formel  $\frac{\frac{n}{2} + 100}{100} = s$ .

5) Bei den Aräometerskalen nach Beck gilt die Formel  $\frac{170}{170 \pm n} = s$ .

6) Die ursprüngliche Skale nach Baumé (jetzt nicht mehr gebräuchlich) wurde vom Verf. nach der Formel berechnet  $\frac{100}{100 - (0,66855 \cdot n)} = s$ . Die so gefundenen specifischen Gewichte beziehen sich auf die Temperatur von 12° R. = 15° C. Der Konstruktion dieses Instrumentes liegt das specifische Gewicht der 15procentigen Kochsalzlösung 1,11146 bei 15° C. zu Grunde, welches specifische Gewicht dem Grade 15 an Baumé's ursprünglicher Skale für Flüssigkeiten, schwerer als Wasser, entspricht.

7) Den jetzt gebräuchlichen Baumé'schen Skalen liegt das spec. Gewicht der 10procentigen Kochsalzlösung zu Grunde. Dasselbe ist

bei 10° R. 1,073596

bei 12° R. 1,073350

bei 14° R. 1,073110

Bei der Skale für leichtere Flüssigkeiten als Wasser gilt nach des Verf.'s Ermittelungen die Formel bei 10° R.  $\frac{145,88}{135,88 + n} = s$ .

Es sind hier für einige Grade dieser Skale die specifischen Gewichte neben einander gesetzt, welche sich nach der vom Verf. aufgestellten Formel berechnen, und welche andererseits früher von Francoeur ermittelt wurden:

1) Vergl. Jahresbericht 1869 p. 232; 1870 p. 268.

2) Jahresbericht 1858 p. 375.

nach des Verf.'s Ermittlung    nach Francoeur's Angaben

10° Baumé	1,00000	1,0000
20° "	0,93585	0,9359
30° "	0,87943	0,8795
40° "	0,82943	0,8295
50° "	0,78481	0,7849
60° "	0,74474	0,7449
70° "	0,70857	

Unter diesen Umständen ist die unveränderte vollständige Tabelle von Francoeur in nachfolgender Zusammenstellung wiedergegeben. Eine solche Uebereinstimmung ist gewiss eine sichere Bürgschaft für die Richtigkeit der Fundamentalversuche, und der Verf. legt deshalb einen hohen und ganz besonderen Werth auf die Zuverlässigkeit dieser Bestimmungen, weil die 10procentige Kochsalzlösung heutzutage auch die Grundlage für das Baumé'sche Aräometer für schwerere Flüssigkeiten als Wasser bildet. Dieses letztere Aräometer pflegt man in der Regel bezüglich auf die Temperatur von 14° R. anzufertigen, wiewol Baumé bei seinen Skalen die Temperatur von 10° R. angenommen hat. Der Verf. hat deshalb eine Tabelle

nach der Formel berechnet  $\frac{100}{100 - (0,6831 \cdot n)} = s$ , welcher Formel das spezifische Gewicht der 10procentigen Kochsalzlösung bei 14° R. = 1,07311 für 10° Baumé zu Grunde liegt. In dieser Tabelle entspricht der Grad 66 Baumé, welcher für die Concentration der englischen Schwefelsäure gültig ist, dem specifischen Gewicht 1,81706.

Nach Schober und Pecher, welche irrthümlicher Weise das specifische Gewicht der 10procentigen Kochsalzlösung zu 1,074 angeben, entspricht der Grad 66 Baumé dem specifischen Gewichte 1,834. Der Verf. führt dies hier an, weil die irrige Ansicht, dieses letztgenannte specifische Gewicht entspreche in Wahrheit dem Grade 66 Baumé, sehr verbreitet ist.

8) Bei der Skale für das holländische Aräometer gilt die Formel

$$\frac{144}{144 - n} = s.$$

Im Folgenden ist die Tabelle unverändert wiedergegeben, wie sie sich nach den Angaben in allen Hand- und Lehrbüchern in der Pharmacopoea batava vorfindet.

9) Ueber die Scale nach Cartier will sich der Verf. jedes Urtheils enthalten. Die specifischen Gewichte, welche für die einzelnen Grade derselben nachstehend angegeben sind, sind unverändert der Tabelle von Francoeur entnommen.



## Specifische Gewichte für schwerere Flüssigkeiten als Wasser.

Grade.	Volumeterscale nach Gay-Lussac.	Scale des hundert- gradigen Aräo- meters nach Gay-Lussac.	Scale des amél. pneus. Aräo- meters n. Brix. Normaltemperatur 12 1/2° R.	Aräometerscale nach Twaddle.	Aräometerscale nach Beck. 10° R.	Urapfringl. Scale nach Baumé bei 12° R. = 15° C., jetzt nicht mehr gebräuchlich.	Aräometerscale nach Baumé bei 14° R.	Holländische Aräometerscale 10° R.
0		1,0000	1,0000	1,000	1,0000	1,0000	1,0000	1,000
1		1,0101	1,0025	1,005	1,0059		1,0068	1,007
2		1,0204	1,0050	1,010	1,0119		1,0138	1,014
3		1,0309	1,0076	1,015	1,0180		1,0208	1,022
4		1,0417	1,0101	1,020	1,0241		1,0280	1,029
5		1,0526	1,0127	1,025	1,0303	1,0346	1,0353	1,036
6		1,0638	1,0152	1,030	1,0366		1,0426	1,044
7		1,0753	1,0178	1,035	1,0429		1,0501	1,052
8		1,0870	1,0204	1,040	1,0494		1,0576	1,060
9		1,0989	1,0230	1,045	1,0559		1,0653	1,067
10		1,1111	1,0256	1,050	1,0625	1,0716	1,0731	1,075
11		1,1236	1,0283	1,055	1,0692		1,0810	1,083
12		1,1364	1,0309	1,060	1,0759		1,0890	1,091
13		1,1494	1,0336	1,065	1,0828		1,0972	1,100
14		1,1628	1,0363	1,070	1,0897		1,1054	1,106
15		1,1765	1,0390	1,075	1,0968	1,1115	1,1138	1,116
16		1,1905	1,0417	1,080	1,1039		1,1224	1,125
17		1,2048	1,0444	1,085	1,1111		1,1310	1,134
18		1,2195	1,0471	1,090	1,1184		1,1398	1,143
19		1,2346	1,0499	1,095	1,1258		1,1487	1,152
20		1,2500	1,0526	1,100	1,1333	1,1543	1,1578	1,161
21		1,2658	1,0554	1,105	1,1409		1,1670	1,171
22		1,2821	1,0582	1,110	1,1486		1,1763	1,180
23		1,2987	1,0610	1,115	1,1565		1,1858	1,190
24		1,3158	1,0638	1,120	1,1644		1,1955	1,199
25		1,3333	1,0667	1,125	1,1724	1,2007	1,2053	1,210
26		1,3514	1,0695	1,130	1,1806		1,2153	1,221
27		1,3699	1,0724	1,135	1,1888		1,2254	1,231
28		1,3889	1,0753	1,140	1,1972		1,2357	1,242
29		1,4085	1,0782	1,145	1,2057		1,2462	1,252
30		1,4286	1,0811	1,150	1,2143	1,2509	1,2569	1,261
31		1,4493	1,0840	1,155	1,2230		1,2677	1,275
32		1,4706	1,0870	1,160	1,2319		1,2788	1,286
33		1,4925	1,0899	1,165	1,2409		1,2901	1,298
34		1,5152	1,0929	1,170	1,2500		1,3015	1,309
35		1,5385	1,0959	1,175	1,2593	1,3055	1,3131	1,321
36		1,5625	1,0989	1,180	1,2687		1,3250	1,334
37		1,5873	1,1019	1,185	1,2782		1,3370	1,346
38		1,6129	1,1050	1,190	1,2879		1,3494	1,359
39		1,6393	1,1080	1,195	1,2977		1,3619	1,372
40		1,6667	1,1111	1,200	1,3077	1,3650	1,3746	1,384
41		1,6949	1,1142	1,205	1,3178		1,3876	1,398
42		1,7241	1,1173	1,210	1,3281		1,4009	1,412
43		1,7544	1,1204	1,215	1,3386		1,4143	1,426
44		1,7857	1,1236	1,220	1,3492		1,4281	1,440
45		1,8182	1,1268	1,225	1,3600	1,4303	1,4421	1,454
46		1,8519	1,1299	1,230	1,3710		1,4564	1,470
47		1,8868	1,1331	1,235	1,3821		1,4710	1,485
48		1,9231	1,1364	1,240	1,3934		1,4860	1,501
49		1,9608	1,1396	1,245	1,4050		1,5012	1,516
50	2,0000	2,0000	1,1429	1,250	1,4167	1,5091	1,5167	1,530

## Specifische Gewichte für schwerere Flüssigkeiten als Wasser.

Grade.	Volumerscale nach Gay-Lussac.	Scale des hundert- gradigen Aräo- meters nach Gay-Lussac.	Scale des aml. prouss. Aräo- meters n. Brix. Normaltemperatur 12 1/2° R.	Aräometerscale nach Twaddle.	Aräometerscale nach Beck. 10° R.	Ureprüngl. Scale nach Baumé bei 12° R. = 15° C., jetzt nicht mehr gebräuchlich.	Aräometerscale nach Baumé bei 14° R.	Holländische Aräometerscale 10° R.
50	1,0000	2,0000	1,1429	1,250	1,4167	1,5021	1,5167	1,532
51	1,9608		1,1461	1,255	1,4286		1,5325	1,549
52	1,9231		1,1494	1,260	1,4407		1,5487	1,566
53	1,8868		1,1527	1,265	1,4530		1,5652	1,583
54	1,8519		1,1561	1,270	1,4655		1,5820	1,601
55	1,8182		1,1594	1,275	1,4783		1,5993	1,618
56	1,7857		1,1628	1,280	1,4912		1,6169	1,637
57	1,7544		1,1662	1,285	1,5044		1,6349	1,656
58	1,7241		1,1696	1,290	1,5179		1,6533	1,676
59	1,6949		1,1730	1,295	1,5315		1,6721	1,695
60	1,6667		1,1765	1,300	1,5454	1,6698	1,6914	1,714
61	1,6393		1,1799	1,305	1,5596		1,7111	1,736
62	1,6129		1,1834	1,310	1,5741		1,7313	1,758
63	1,5873		1,1869	1,315	1,5888		1,7520	1,779
64	1,5625		1,1905	1,320	1,6038		1,7731	1,801
65	1,5385		1,1940	1,325	1,6190		1,7948	1,823
66	1,5152		1,1976	1,330	1,6346		1,8171	1,847
67	1,4925		1,2012	1,335	1,6505		1,8398	1,872
68	1,4706		1,2048	1,340	1,6667		1,8632	1,897
69	1,4493		1,2085	1,345	1,6832		1,8871	1,921
70	1,4286		1,2121	1,350	1,7000	1,8796	1,9117	1,946
71	1,4085		1,2158	1,355	1,7172		1,9370	1,974
72	1,3889		1,2195	1,360	1,7347		1,9629	2,002
73	1,3699		1,2232	1,365	1,7526		1,9895	2,031
74	1,3514		1,2270	1,370	1,7708		2,0167	2,059
75	1,3333		1,2308	1,375	1,7895		2,0449	2,087
76	1,3158		1,2346	1,380	1,8085			
77	1,2987		1,2384	1,385				
78	1,2821		1,2422	1,390				
79	1,2658		1,2461	1,395				
80	1,2500		1,2500	1,400				
81	1,2346		1,2539	1,405				
82	1,2195		1,2579	1,410				
83	1,2048		1,2618	1,415				
84	1,1905		1,2658	1,420				
85	1,1765		1,2698	1,425				
86	1,1628		1,2739	1,430				
87	1,1494		1,2780	1,435				
88	1,1364		1,2821	1,440				
89	1,1236		1,2862	1,445				
90	1,1111		1,2903	1,450				
91	1,0989		1,2945	1,455				
92	1,0870		1,2987	1,460				
93	1,0753		1,3029	1,465				
94	1,0638		1,3072	1,470				
95	1,0526		1,3115	1,475				
96	1,0417		1,3158	1,480				
97	1,0309		1,3201	1,485				
98	1,0204		1,3245	1,490				
99	1,0101		1,3289	1,495				
100	1,0000							

## Spezielle Gewichte für schwerere Flüssigkeiten als Wasser.

Grade.	Scale des aml. prens. Arô- meters n. Brix. Normaltemperatur 12 1/2° R.	Arîometerscale nach Twaddle.	Grade.	Scale des aml. prens. Arô- meters n. Brix. Normaltemperatur 12 1/2° R.	Arîometerscale nach Twaddle.
100	1,3383	1,500	150	1,6000	1,750
101	1,3378	1,505	151	1,6064	1,755
102	1,3423	1,510	152	1,6129	1,760
103	1,3468	1,515	153	1,6194	1,765
104	1,3514	1,520	154	1,6260	1,770
105	1,3559	1,525	155	1,6326	1,775
106	1,3605	1,530	156	1,6393	1,780
107	1,3652	1,535	157	1,6461	1,785
108	1,3699	1,540	158	1,6529	1,790
109	1,3746	1,545	159	1,6598	1,795
110	1,3798	1,550	160	1,6667	1,800
111	1,3841	1,555	161	1,6736	1,805
112	1,3889	1,560	162	1,6807	1,810
113	1,3937	1,565	163	1,6878	1,815
114	1,3986	1,570	164	1,6949	1,820
115	1,4085	1,575	165	1,7021	1,825
116	1,4085	1,580	166	1,7094	1,830
117	1,4134	1,585	167	1,7167	1,835
118	1,4184	1,590	168	1,7241	1,840
119	1,4235	1,595	169	1,7316	1,845
120	1,4286	1,600	170	1,7391	1,850
121	1,4337	1,605	171	1,7467	1,855
122	1,4388	1,610	172	1,7544	1,860
123	1,4440	1,615	173	1,7621	1,865
124	1,4493	1,620	174	1,7699	1,870
125	1,4545	1,625	175	1,7778	1,875
126	1,4599	1,630	176	1,7857	1,880
127	1,4652	1,635	177	1,7937	1,885
128	1,4706	1,640	178	1,8018	1,890
129	1,4760	1,645	179	1,8100	1,895
130	1,4815	1,650	180	1,8182	1,900
131	1,4870	1,655	181	1,8265	1,905
132	1,4925	1,660	182	1,8349	1,910
133	1,4981	1,665	183	1,8433	1,915
134	1,5038	1,670	184	1,8519	1,920
135	1,5094	1,675	185	1,8605	1,925
136	1,5152	1,680	186	1,8692	1,930
137	1,5209	1,685	187	1,8779	1,935
138	1,5267	1,690	188	1,8868	1,940
139	1,5326	1,695	189	1,8957	1,945
140	1,5385	1,700	190	1,9048	1,950
141	1,5444	1,705	191	1,9139	1,955
142	1,5504	1,710	192	1,9231	1,960
143	1,5564	1,715	193	1,9324	1,965
144	1,5625	1,720	194	1,9417	1,970
145	1,5686	1,725	195	1,9512	1,975
146	1,5748	1,730	196	1,9608	1,980
147	1,5810	1,735	197	1,9704	1,985
148	1,5873	1,740	198	1,9802	1,990
149	1,5936	1,745	199	1,9900	1,995
150	1,6000	1,750	200	2,0000	2,000

## Specifische Gewichte für leichtere Flüssigkeiten als Wasser.

Grade.	Volumeterscale nach Gay-Lussac.	Scale des hundert- gradigen Arto- meters nach Gay-Lussac.	Scale des arto- meters n. Brix. Normaltemperatur 12 $\frac{1}{2}$ ° R.	Arto- meterscale nach Beck. 10° R.	Arto- meterscale nach Baumé. 10° R.	Arto- meterscale nach Cartier. 10° R.
0		1,0000	1,0000	1,0000		
1		0,9901	0,9975	0,9941		
2		0,9804	0,9950	0,9883		
3		0,9709	0,9926	0,9826		
4		0,9615	0,9901	0,9770		
5		0,9524	0,9877	0,9714		
6		0,9434	0,9852	0,9659		
7		0,9346	0,9828	0,9604		
8		0,9259	0,9804	0,9550		
9		0,9174	0,9780	0,9497		
10		0,9091	0,9756	0,9444	1,0000	
11		0,9009	0,9732	0,9392	0,9932	
12		0,8929	0,9709	0,9340	0,9865	
13		0,8850	0,9685	0,9289	0,9799	
14		0,8772	0,9662	0,9239	0,9733	0,9764
15		0,8696	0,9639	0,9189	0,9669	0,9695
16		0,8621	0,9615	0,9139	0,9605	0,9627
17		0,8547	0,9592	0,9090	0,9542	0,9560
18		0,8475	0,9569	0,9042	0,9480	0,9493
19		0,8403	0,9547	0,8994	0,9420	0,9427
20		0,8333	0,9524	0,8947	0,9359	0,9363
21		0,8264	0,9501	0,8900	0,9300	0,9299
22		0,8197	0,9479	0,8854	0,9241	0,9237
23		0,8130	0,9456	0,8808	0,9183	0,9175
24		0,8065	0,9434	0,8762	0,9125	0,9114
25		0,8000	0,9412	0,8718	0,9068	0,9054
26		0,7937	0,9390	0,8673	0,9012	0,8994
27		0,7874	0,9368	0,8629	0,8957	0,8935
28		0,7813	0,9346	0,8585	0,8902	0,8877
29		0,7752	0,9324	0,8542	0,8848	0,8820
30		0,7692	0,9302	0,8500	0,8795	0,8763
31		0,7634	0,9281	0,8457	0,8742	0,8707
32		0,7576	0,9259	0,8415	0,8690	0,8652
33		0,7519	0,9238	0,8374	0,8639	0,8598
34		0,7463	0,9217	0,8333	0,8588	0,8545
35		0,7407	0,9195	0,8292	0,8538	0,8491
36		0,7353	0,9174	0,8252	0,8488	0,8439
37		0,7299	0,9153	0,8212	0,8439	0,8387
38		0,7246	0,9132	0,8173	0,8391	0,8336
39		0,7194	0,9112	0,8133	0,8343	0,8286
40		0,7143	0,9091	0,7095	0,8295	
41		0,7092	0,9070	0,8061	0,8249	
42		0,7042	0,9050	0,8018	0,8202	
43		0,6993	0,9029	0,7981	0,8156	
44		0,6944	0,9009	0,7944	0,8111	
45		0,6897	0,8989	0,7907	0,8066	
46		0,6849	0,8969	0,7871	0,8022	
47		0,6803	0,8949	0,7834	0,7978	
48		0,6757	0,8929	0,7799	0,7935	
49		0,6711	0,8909	0,7763	0,7892	
50		0,6667	0,8889	0,7727	0,7849	

## Specifische Gewichte für leichtere Flüssigkeiten als Wasser.

Grade.	Scale des aml. preuss. Ariö- meters n. Brix. Normaltemperatur 12 $\frac{1}{2}$ ° R.	Ariometerscale nach Beck. 10° R.	Ariometerscale nach Baumé. 10° R.	Grade.	Volumeterscale nach Gay-Lussac.	Scale des aml. preuss. Ariö- meters n. Brix. Normaltemperatur 12 $\frac{1}{2}$ ° R.	Grade.	Scale des aml. preuss. Ariö- meters n. Brix. Normaltemperatur 12 $\frac{1}{2}$ ° R.
50	0,8889	0,7727	0,7849	100	1,0000	0,8000	150	0,7273
51	0,8869	0,7692	0,7807	101	0,9901	0,7984	151	0,7260
52	0,8850	0,7658	0,7766	102	0,9804	0,7968	152	0,7246
53	0,8830	0,7623	0,7725	103	0,9709	0,7952	153	0,7233
54	0,8811	0,7589	0,7684	104	0,9615	0,7937	154	0,7220
55	0,8791	0,7556	0,7643	105	0,9524	0,7921	155	0,7207
56	0,8772	0,7522	0,7604	106	0,9434	0,7905	156	0,7194
57	0,8753	0,7489	0,7565	107	0,9346	0,7890	157	0,7181
58	0,8734	0,7456	0,7526	108	0,9259	0,7874	158	0,7168
59	0,8715	0,7423	0,7487	109	0,9174	0,7859	159	0,7156
60	0,8696	0,7391	0,7449	110	0,9091	0,7843	160	0,7143
61	0,8677	0,7359		111	0,9009	0,7828	161	0,7130
62	0,8658	0,7328		112	0,8929	0,7813	162	0,7117
63	0,8639	0,7296		113	0,8850	0,7797	163	0,7105
64	0,8621	0,7265		114	0,8772	0,7782	164	0,7092
65	0,8602	0,7234		115	0,8696	0,7767	165	0,7080
66	0,8584	0,7203		116	0,8621	0,7752	166	0,7067
67	0,8565	0,7113		117	0,8547	0,7737	167	0,7055
68	0,8547	0,7142		118	0,8475	0,7722	168	0,7042
69	0,8529	0,7112		119	0,8403	0,7707	169	0,7030
70	0,8511	0,7083		120	0,8333	0,7692	170	0,7018
71	0,8493			121	0,8264	0,7678	171	0,7005
72	0,8475			122	0,8197	0,7663	172	0,6993
73	0,8457			123	0,8130	0,7648	173	0,6981
74	0,8439			124	0,8065	0,7634	174	0,6969
75	0,8421			125	0,8000	0,7619	175	0,6957
76	0,8403			126	0,7937	0,7605	176	0,6944
77	0,8386			127	0,7874	0,7590	177	0,6932
78	0,8368			128	0,7813	0,7576	178	0,6920
79	0,8351			129	0,7752	0,7561	179	0,6908
80	0,8333			130	0,7692	0,7547	180	0,6897
81	0,8316			131	0,7634	0,7533	181	0,6885
82	0,8299			132	0,7576	0,7509	182	0,6873
83	0,8282			133	0,7519	0,7505	183	0,6861
84	0,8264			134	0,7463	0,7491	184	0,6849
85	0,8247			135	0,7407	0,7477	185	0,6838
86	0,8230			136	0,7353	0,7463	186	0,6826
87	0,8214			137	0,7299	0,7449	187	0,6814
88	0,8197			138	0,7246	0,7435	188	0,6803
89	0,8180			139	0,7194	0,7421	189	0,6791
90	0,8163			140	0,7143	0,7407	190	0,6780
91	0,8147			141	0,7092	0,7394	191	0,6768
92	0,8130			142	0,7042	0,7380	192	0,6757
93	0,8114			143	0,6993	0,7366	193	0,6745
94	0,8097			144	0,6944	0,7353	194	0,6734
95	0,8081			145	0,6897	0,7339	195	0,6723
96	0,8065			146	0,6849	0,7326	196	0,6711
97	0,8048			147	0,6803	0,7313	197	0,6700
	0,8032			148	0,7757	0,7299	198	0,6689
	0,8016			149	0,6711	0,7286	199	0,6678
	0,8000			150	0,6667	0,7273	200	0,6667

*Preisfragen.*

Die *Société d'encouragement pour l'industrie nationale* in Paris (rue Bonaparte 44) hat für 1871, 72 und 73 folgende Preisfragen ausgeschrieben:

- 1) 2000 Frs. für das beste Verfahren zur Darstellung des Sauerstoffgases im Grossen;
- 2) 2000 Frs. für die industrielle Anwendung des Wasserstoffsuperoxydes;
- 3) 3000 Frs. für die ökonomische Darstellung des Ozons und dessen Anwendungen;
- 4) 2000 Frs. für die Fixirung des atmosphärischen Stickstoffs in Form von Salpetersäure oder Ammoniak;
- 5) 2000 Frs. für die vortheilhafte Fabrikation von Cyanüren mittelst des atmosphärischen Stickstoffs;
- 6) 3000 Frs. für die Fabrikation von arsenfreier Schwefelsäure aus Pyriten;
- 7) 1000 Frs. für neue Anwendungen von häufig vorkommenden Mineralkörpern (wie Kreide, Kalk, Gyps, Thon, Quarz, Glaubersalz, Schwerspath, Granit, Flussspath, Phosphorit, Steinsalz, Eisenvitriol, Eisenerze etc.);
- 8) 1000 Frs. für Verwerthung von Fabrik- und Hüttenrückständen (wie Hohofenschlacken, Sodaäischer, Manganchlorür der Chlorkalk- und Chloralhydratfabriken, Mutterlaugen der Salzgärten etc.);
- 9) 1000 Frs. für eine neue Anwendung der neu entdeckten Metalle (wie Calcium, Magnesium, Thallium, Indium, Wolfram etc.);
- 10) 1000 Frs. für neue Anwendungen nicht metallischer Elemente (wie Silicium, Bor, Brom, Jod, Selen, Phosphor etc.);
- 11) 1000 Frs. für eine neue in den Künsten und Gewerben zu verwendende Legirung;
- 12) 3000 Frs. für die künstliche Erzeugung von zur Bleistiftfabrikation geeignetem Graphit;
- 13) 3000 Frs. für die künstliche Darstellung von compactem schwarzen Diamant;
- 14) 4000 Frs. für die künstliche Darstellung von wichtigen organischen Verbindungen wie Chinin, Alizarin, Indig, Rohrzucker etc.;
- 15) 4000 Frs. für die künstliche Darstellung von fetten Säuren oder wachsähnlichen Körpern (oder angemessene Preise für ein neues Verfahren der Verseifung der Fette, nach welchen die fetten Säuren und Glycerin vollständig, weiss und tadellos gewonnen werden können);
- 16) 6000 Frs. für eine Theorie der Stahlbildung;
- 17) 3000 Frs. für die Desinfection der Reinigungsmassen der Gasanstalten;
- 18) 1000 Frs. für ein gutes Verfahren der Desinfection und schnellen Klärung der Schleusenwässer;
- 19) 1000 Frs. für die Herstellung einer die Stahlfedern nicht angreifenden Tinte;
- 20) 1500 Frs., 1000 Frs. und 500 Frs. für die Anwendung der Borsäure und des Borax in den keramischen Künsten;
- 21) 1000 Frs. für die in Frankreich ausgeführte Raffination des Chilialpeters mit vollständiger Gewinnung des darin enthaltenen Jods;
- 22) 1000 Frs. für neue industrielle Anwendungen der Endosmose (Dialyse);
- 23) 1000 Frs. für eine neue Anwendung der Spectralanalyse in der Industrie.

### Regeneration des Schwefels aus den Sodarückständen.

Im Jahresberichte pro 1870 <sup>1)</sup> befindet sich im Auszug eine Mittheilung von A. Scheurer-Kestner über die Regeneration des Schwefels aus den Sodarückständen. Ludwig Mond sandte der Redaction (dat. Farnworth Nr. Warrington, 3. Dec. 1871) eine Berichtigung <sup>2)</sup> ein mit der Bitte um Aufnahme in den Jahresbericht. Wir geben diese Berichtigung unverändert wieder:

„In dem erwähnten Aufsätze wird behauptet:

„Guckelberger begann im Jahre 1858 Versuche, welche L. Mond 1859 bis 1861 unter seiner Leitung fortsetzte, und die den Zweck hatten, diejenige Dauer der Oxydation für dünne Schichten zu ermitteln, welche das Maximum von unterschwefligsauren Salzen liefert. Guckelberger fand alsdann, dass die Oxydation leichter und unter Wärmeentwicklung erfolgt, wenn die Rückstände in grösseren Haufen der Luft dargeboten werden, und dass sich alsdann auch die weitere rasche Oxydation der Calciumsulfurete vermeiden lässt. Er erhielt so (1862) Lösungen, welche mit Säuren eine Abscheidung von Schwefel ohne Gasentwicklung gaben, stellte jedoch erst 1864 den regenerirten Schwefel fabrikmässig dar. Die von ihm aufgefundene Thatsache wurde sowol L. Mond als Anderen mitgetheilt. Mond's erstes Patent (Oxydation in dünnen Lagen) datirt vom December 1861, das zweite für das jetzige Verfahren von 1863.“ Ich habe es bisher grundsätzlich zu vermeiden gesucht, meine Zeit mit Prioritätsstreitigkeiten zu vergeuden, und habe mehrfache Anfeindungen unbeantwortet gelassen in der Ueberzeugung, dass Allen, denen an der Feststellung der Wahrheit wirklich gelegen ist, gerade in dieser Angelegenheit durch die Daten der verschiedenen Patente die ausreichendsten authentischen Mittel hierzu zu Gebote stehen. Es war mir freilich nicht in den Sinn gekommen, dass man durch Verstellung und Ausschmückung verschiedener Stellen des genannten Scheurer-Kestner'schen Aufsatzes, welche im Original in ganz anderer Reihenfolge und ganz anderem Zusammenhange vorkommen, den citirten Auszug verfassen könne, welcher auf ganz unerhörte Weise insinuirt, dass ich die Erfindungen Dr. Guckelberger's patentirt habe. Noch viel weniger aber hatte ich erwartet, dass Dr. Guckelberger selbst sich für die Verbreitung dieser völlig grundlosen und unwahren Insinuation bemühen würde. Eine solche Verleumdung kann ich unmöglich mit Stillschweigen übergehen, doch will ich mich darauf beschränken, Hrn. Dr. Guckelberger selbst darauf antworten zu lassen, und zwar mit einem Attest, welches er mir im Sommer 1862 ausgestellt hat, und welches den unwiderleglichen Beweis liefert, dass Dr. Guckelberger um diese Zeit, d. i. 6 Monate nach Ausnahme meines ersten Patentes, noch nicht die Entdeckung gemacht hatte, dass er selbst irgend welche Ansprüche an meine Erfindung habe, sondern im Gegentheil nicht den mindesten Anstand nahm, mich als deren Erfinder anzuerkennen. Dieses Schriftstück, welches Jedem, den es interessirt, gern jederzeit zur Einsicht offen liegt, lautet:

„Herrn Louis Mond aus Cassel bestätige ich, dass nach seinem Verfahren die Rückstände vom Auslaugen der Rohsoda zweckmässig und vortheilhaft auf Schwefel verarbeitet werden können. Die Versuche sind unter meinen Augen in grösserem Maassstabe ausgeführt und steht der Arbeit im Grossen kein Hinderniss

1) Jahresbericht 1870 p. 164.

2) Dingl. Journ. CCH p. 266.

im Wege; sie haben gezeigt, dass die Hälfte des in den Rückständen enthaltenen Schwefels theils als solcher, theils als schweflige Säure gewonnen werden kann.

L. S.

Dr. Guckelberger,  
Director der chemischen Fabrik zu Ringenkuhl bei Cassel.

Ringenkuhl, den 18. Juni 1862.“

Ich halte jeden weiteren Commentar für überflüssig und verweise in Betreff der übrigen irrigen Angaben des Scheurer-Kestner'schen Aufsatzes und der darauf basirten Auszüge auf meine früheren Abhandlungen, welche den Gegenstand erschöpfend behandeln und deren Angaben ich sämmtlich documentarisch belegen kann.“

Widnes, Lancashire, am 30. Oct. 1871.

L. Mond.

---



### III. Gruppe.

## Chemische Präparate.

#### *α) Anorganische Präparate.*

#### **Ammoniak und Ammoniaksalze.**

Zur Verwerthung des Ammoniaks aus dem Gaswasser <sup>1)</sup> liessen sich A. Mc. Niel und W. Wheaton <sup>2)</sup> folgendes (zum Theil unverständliche) Patent (für England) ertheilen. Zu dem Gaswasser setzt man thierische Abfälle, vor der Behandlung mit Schwefelsäure zum Zwecke des Freiwerdens von Ammoniak. Letzteres wird zum grössten Theile von den organischen Substanzen absorbiert und diese werden ihrerseits durch die Schwefelsäure aufgelöst und dadurch für die Umwandlung in Dünger befähigt.

Warington <sup>3)</sup> bespricht den Nachweis von Schwefelcyanammonium in den Ammoniaksalzen des Handels. Das Verhalten gegen Eisenoxydsalze als Mittel zur Bestimmung, bot sich gewissermassen von selbst dar; aber die Tiefe der hervorgerufenen Färbung ist von der Menge des vorhandenen Eisens und der vorhandenen freien Säure, sowie von der Natur und Menge sämtlicher in der Lösung vorhandener Salze in solchem Grade abhängig, dass eine auf diese Reaktion gegründete Nachweismethode nicht anwendbar erschien. Viele der käuflichen Ammoniaksalze zeigten sich jedoch in ihrer Zusammensetzung so nahezu constant, dass die Benutzung jener Reaktion doch möglich wurde. Das von dem Verf. adoptirte Verfahren ist nachstehendes. Eine bekannte Gewichtsmenge des zu untersuchenden Ammoniaksalzes wird in einem Becherglase in Wasser gelöst, und in einem zweiten Becherglase eine Quantität reinen Ammoniaksalzes,

---

1) Jahresbericht 1869 p. 240; 1870 p. 209.

2) A. Mc. Niel und W. Wheaton, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1871 p. 424.

3) Warington, Chemic. News 1871 Nr. 591 p. 140; Dingl. Journ. CC p. 243; Polyt. Notizbl. 1871 p. 184.

welches dem vorausgesetzten Gehalte der zu untersuchenden Probe an reinem Salze entspricht. Dann werden jedem der beiden Bechergläser gleiche Volumina von Eisenchlorid und Salzsäure zugesetzt. Da nun in den zwei Bechergläsern die Bedingungen annähernd dieselben sind (mit Ausnahme der Gegenwart von Schwefelcyanammonium im ersten), so wird der Inhalt des zweiten Becherglases mit einer Normallösung von Schwefelcyanammonium so lange versetzt, bis die Färbung des Inhaltes beider Gefässe die gleiche ist. Diese Methode findet natürlich nur eine beschränkte Anwendung, aber in den Fällen, wo sie anwendbar ist, besitzt sie den Vortheil rascher Ausführbarkeit. — Der höchste Gehalt an Cyan, welchen Warrington in den „patent ammonias“ fand, belief sich auf 4 Proc.

Um empyreumafreien Ammoniakliquor darzustellen, destillirt E. Schering<sup>1)</sup> die gewöhnliche Ammoniakflüssigkeit über Kalipermananat. Je nach der Menge der vorhandenen Brennstoffe braucht man hierzu 1 bis 2, selbst 3 Proc. Permanganat. Schering verwendet hierzu die Mutterlaugen von den Krystallisationen des übermangansäuren Kalis. 50 Kilogr. eines der Art gereinigten Ammoniakliquors von 0,960 spec. Gewicht kosten 10 Thaler.

### Kalisalze.

Ueber die Stassfurter Kali-Industrie ist uns (am 21. December 1871) von Theodor Becker folgende Abhandlung zugegangen.

Die bisherigen Veröffentlichungen über die Stassfurter Kali-Industrie erschöpfen, so werthvoll sie sind, den Gegenstand nicht und dies mag das Folgende rechtfertigen. Die nachstehenden Versuche sind auf Veranlassung des Herrn Dr. Frank in dessen Fabrik zu Stassfurt in den Jahren 1863 bis 1865 ausgeführt worden und ihre Veröffentlichung geschieht mit seiner Genehmigung. Die erste technische Verwendung fanden die Abraumsalze als Zusatz zur Schlempekohle, aber nur kurze Zeit, denn bald wurde die Abnahme der so versetzten Rübenpotasche verweigert des hohen Chlor- und namentlich Chlormagnesiumgehaltes wegen. Es liegt in der Natur der Sache, dass diese Anwendung nicht sonderlich bekannt wurde. Die andern, wenn ich so sagen darf, Vorstadien der technischen Verwendung der Abraumsalze sind von anderer Seite schon vielfach besprochen worden, ebenso die erste Entwicklung der Kali-Industrie selbst<sup>2)</sup>.

Somit wende ich mich gleich zu dem jetzt üblichen Verfahren der Chlorkaliumdarstellung. Die Abraumsalze gelangen entweder gemahlen oder in Stücken, wie sie eben gefördert werden, zur Lösung. Im ersten Falle werden sie in grossen geschlossenen Gefässen, wie diese von

1) Vierteljahresschrift für prakt. Pharm. 1871 p. 550 u. 551; Polyt. Centralbl. 1871 p. 1456.

2) Frank, Zeitschrift des Vereins Deutscher Ingenieure, März 1869 und F. Michels, Jahresbericht 1865 p. 281 und 290.

Fuchs und Stromeyer<sup>1)</sup> beschrieben, gelöst, im letzten in offenen, cylinderförmigen eisernen Kesseln, welche dicht überm Boden einen Siebboden haben und zwischen beiden ein spiralförmig gebogenes Dampfrohr, welches oben mit Oeffnungen versehen ist. Die Kessel haben 6—10 Fuss Durchmesser bei 4—6 Fuss Höhe. Die fertige Lösung wird entweder durch ein an der Seite unter dem Doppelboden angebrachtes, durch einen Hahn verschlossenes Rohr oder durch ein in der Mitte des Bodens befindliches kegelförmiges Eisen, das an einer langen Stange sitzt und von einem durchlöchernten Blechmantel umgeben ist, abgelassen. Neuerdings hat man (Frank) den Siebboden in  $\frac{1}{3}$  bis  $\frac{1}{4}$  der Höhe angebracht und erreicht dadurch ein weit schnelleres Lösen, muss allerdings etwas trübe Lauge mit in den Kauf nehmen. Zum Schutz gegen Abkühlung haben die Kessel eine Holzverkleidung.

Auf 1 Theil Abraumsalz verwendet man rund  $\frac{2}{3}$  Theile Wasser zum Lösen. Unter stetem Umrühren der Salze wird so lange Dampf zugeführt, bis die Lauge  $34\frac{1}{2}^0$  Baumé wiegt. Dann bleibt der Kessel etwa 2 Stunden stehen, um dem ausserordentlich fein vertheilten thonigen Schlamm, welcher mit durchschnittlich  $21\frac{1}{2}^0$  am spec. Gew. participirt, Zeit zu geben, sich wenigstens grösstentheils zu setzen. Gleichzeitig scheidet sich, da die Temperatur doch, wenn auch nur wenig sinkt, Kochsalz aus und reisst weitere Schlammportionen mit nieder. Ist die Lauge „blank“, so wird sie in die KrySTALLISIRGEFÄSSE abgelassen. Die Rückstände werden noch 1—2 Mal abgeseigt mit kochendem Wasser und bestehen dann hauptsächlich aus Kieserit, Steinsalz, Mergel und etwas ungelöstem Kalisalz, welche nach später zu beschreibenden Verfahrensarten getrennt und zu gute gemacht werden.

Die „blanken“ Lauge schwankt natürlich in ihrer Zusammensetzung, namentlich in dem Verhältniss von Chlorkalium zu Kochsalz — je nach der Zusammensetzung des Rohsalzes. Die folgenden Analysen sind zu verschiedenen Zeiten ausgeführt worden und mögen ein Bild ihrer Zusammensetzung und deren Schwankungen geben.

	1.	2.	3.
Chlorkalium	9,65	10,24	9,96
Kochsalz	6,89	6,22	2,48
Chlormagnesium	14,62	15,78	19,67
Schwefelsaures Magnesium	4,11	3,74	4,26
Summa	35,27	35,98	36,38

Die blanke Lauge geht zunächst in grosse freistehende eiserne Cylinder von 10 Fuss Durchmesser und 8 Fuss Höhe, um hier bis  $58^0$  C. abzukühlen. Es scheidet sich nämlich nicht bei allen Temperaturen ein gleich reiches Chlorkalium aus, die Ausscheidung desselben beginnt zwischen  $60$  und  $50^0$ , vorher fällt Kochsalz. Die Art der Ausscheidung erhellt aus der folgenden Tabelle; die hierbei benutzte Löselaug hat die unter 3 angegebene Zusammensetzung.

1) Jahresbericht 1866 p. 210.

## I.

Temperatur °C.	KCl	NaCl	MgCl	MgSO <sub>4</sub>	Wasser.	Salzmenge in Proc. der verwen- deten Lösauge.
108—100	3,15	92,78	0,51	0,69	3,95	0,78
100—90	1,35	94,84	0,78	0,69	2,24	0,61
90—80	1,63	95,61	0,83	0,57	2,65	0,47
80—70	0,86	96,64	0,58	0,43	2,25	0,50
70—60	3,70	92,70	0,76	0,63	2,68	0,40
60—50	25,16	70,56	0,12	0,72	3,04	0,57
50—40	72,01	23,49	0,32	0,50	3,11	1,91
40—30	75,75	19,07	0,87	0,42	3,76	1,16
30—20	74,51	21,05	0,80	0,89	2,15	1,03
20—10	25,77	8,62	1,42	29,46	34,62	2,25
10—0	11,91	7,18	3,34	36,77	40,93	4,88

Aus einer anderen, bis  $55\frac{1}{2}^{\circ}$  C. abgekühlten Lösauge krystallisirten bei weiterem Abkühlen aus:

## II.

Temperatur °C.	KCl	NaCl	MgCl	MgSO <sub>4</sub>	Wasser.	Salzmenge in Proc. der verwen- deten Lauge.
$55\frac{1}{2}$ —19	81,36	13,07	1,02	0,30	3,84	5,96
$55\frac{1}{2}$ —17 $\frac{1}{2}$	81,10	12,93	0,99	0,33	3,88	5,86
$55\frac{1}{2}$ —15	82,91	11,77	0,91	0,33	4,76	6,36
15 — 11 $\frac{1}{2}$	56,99	38,89	1,09	0,37	2,62	1,18

Aus obigen Tabellen erhellt also, dass aus der Lösauge Chlorkalium erst zwischen 60 und  $50^{\circ}$  C. auskrystallisirt und dass zwischen 20 und  $10^{\circ}$  wieder eine vermehrte Kochsalzausscheidung — zu der eine solche von Bittersalz tritt — statt hat.

Etwas anders ist die Krystallisation, wenn man die Abraumsalze nicht in Wasser, sondern in der Mutterlauge von der ersten Krystallisation löst. Eine so erhaltene Lösauge zeigte folgende Zusammensetzung bei einem specifischen Gewicht von 1,278 bei  $100^{\circ}$  C.

Chlorkalium	12,28 Proc.
Kochsalz	4,97 „
Chlormagnesium	17,93 „
Schwefelsaures Magnesium	2,28 „
Summa	37,46 Proc.

Die Zusammensetzung und Menge der beim Erkalten auskrystallisirten Salze war wie folgt:

Temperatur °C.	KCl	Wasser.	Salzmenge in Proc. der Löselage.
78—90	6,61	16,67	1,12
90—80	3,45	4,19	0,38
80—70	24,64	3,07	0,61
70—60	76,92	4,19	1,03
60—50	78,52	5,38	1,50
50—40	80,40	4,75	1,46
40—30	94,57	3,50	1,23
30—20	68,50	2,96	2,03
20—15	86,71	2,42	0,52
15—10	87,54	2,97	0,81

Die resultirende Mutterlauge enthielt 2,10 Proc. Chlorkalium. Hier- nach würde es entschieden angezeigt sein mit Lauge zu lösen. In der That bleibt aber bei diesem Lösen so viel Carnallit ungelöst, dass damit der eventuelle Vortheil paralysirt wird; es lassen sich mit Mutterlauge nur  $\frac{2}{5}$  des ganzen zu verarbeitenden Salzquantums lösen.

In der Praxis sind nun allerdings die im Cooler sich ausscheidenden Salze kalireicher, als Tabelle I vermuthen liesse, ihr Kaligehalt schwankt auf wasserleer berechnet zwischen 15 und 22 Proc. KCl. Der Wassergehalt ist im Durchschnitt 30 Proc. Es rührt dieser höhere Gehalt von der schärferen Abkühlung der Wände, überhaupt der Oberfläche her. Wenn die Temperatur sich 60° nähert, wird namentlich die Ausscheidung an den Wänden stärker und mit der Bildung von Wandsalz treten gleichzeitig reiche Salze auf; vor diesem bedecken die Wände nur spärliche, aber kräftige Kochsalzkrystalle, die sich hierdurch und durch ein porcellanähnliches Aussehen vom Chlorkalium leicht unterscheiden lassen. Die Arbeiter richten sich daher beim Ablassen der Cooler mehr nach dem Auftreten des Wandsalzes als nach dem Thermometer. Der weitere Vortheil dieser fractionirten Krystallisation ist die Erzielung weit reinerer Krystalle, da fast aller Schlamm mit dem niederfallenden Kochsalz zu Boden gerissen wird. Die Lauge kühlt nun in den Krystallisationsgefässen bis 15° C. ab, im Sommer muss sie natürlich oft mit höherer Temperatur abgelassen werden. Da es mehr auf schnelles Abkühlen als auf die Erzeugung grosser Krystalle ankommt, sind die Krystallisirräume sehr luftig gebaut. Bis zu 6 Fuss Höhe haben die Umfassungswände möglichst viel Zwischenräume, die im Winter durch Holzklappen geschlossen werden. Die Krystallisirbassins sind guss- oder schmiedeeisern von verschiedener Grösse, 10—12 Fuss lang, 5—12 Fuss breit und 2—4 Fuss tief mit schrägem Boden, der an der tiefen Seite ein mit einem Holzpflöck zu verschliessendes Loch zum Ablassen der letzten Partien Mutterlauge hat, die Hauptmenge wird abgehebert.

Die Coolereinrichtung ist mit der Zeit in mehrere Fabriken übergegangen, andere benutzen die vorerwähnte Erscheinung, dass die Ausscheidungen an den Seiten erst mit dem Auftreten von reichem Chlorkalium beginnt und setzten möglichst viel Bündel von Drahruthen ein, werfen das hier anhaftende Salz mit dem Wandsalz und der obern Schicht des Bodensalzes zusammen,

während die untere desselben entweder zur Anreicherung von Düngesalz oder Darstellung eines geringhaltigen Chlorkaliums verwandt oder durch Raffination in höheres Salz verwandelt wird. Die Zusammensetzung der Mutterlauge der ersten Krystallisation erhält aus den folgenden beiden Analysen.

	a.	b.
Chlorkalium	4,89	5,41
Kochsalz	4,83	5,50
Chlormagnesium	17,58	15,55
Schwefelsaures Magnesium	3,66	3,78

Die Concentration der Laugen geschieht in Sattelpfannen, sie sind 12 bis 30 Fuss lang, die 30füssigen haben oben 8 Fuss Breite. Die Pfannen werden durch directes Feuer geheizt und dienen dabei meist Braunkohlen als Brennmaterial. Dieselben werden auf Treppenrosten, die eine Neigung von 30° gegen die Horizontale haben, verbrannt. Die Feuergase gehen zuerst durch den „Wolf“, der, um das Eisen vor der Stichflamme zu schützen, auf 3 Fuss Tiefe mit flach gelegten Chamottesteinen gefüttert ist. Hinten angekommen, theilt sich die Flamme, kommt an beiden Seiten vor, um dann in den Hauptfuchs zu fallen.

Die beim Eindampfen ausfallenden Salze werden, wenn die Pfanne abgelassen, in darüber stehende mit Siebböden versehene „Särge“ geworfen und von da ausgefahren.

Die erste Mutterlauge von den Wasserlösungen wird zweimal eingedampft, weil einmal die Pfannen durch Aufbrennen des niederfallenden „Fischsalzes“ zu sehr leiden und dann, weil zu viel Chlorkalium in dieses übergehen würde. Ganz vermeiden lässt sich das Aufbrennen nicht, und es muss das festgebrannte Salz durch Klopfen oder durch Aufkochen mit Wasser von Zeit zu Zeit entfernt werden. Das Eindampfen selbst hat nicht nur den Zweck, die Lauge zu concentriren, sondern auch Kochsalz und schwefelsaures Magnesium auszuschcheiden.

Die Erscheinungen beim Eindampfen von I Lauge von Wasserlösungen zeigen die folgenden Tabellen. Die Abkühlung der blanken Lauge geschah bis 15° C. Die angewandte I Lauge ist die oben unter b angegebene.

Concentration in ° B.	Verdampftes Wasser.	Beim Erkalten auskrystallisir- tes Salz.	Beim Ein- kochen ausge- fallenes Fisch- salz.	Beim Erkalten auskrystallisir- tes Salz.	Beim Ein- kochen ausge- fallenes Fisch- salz.
	in Proc. der angewandten Lauge.			in Proc. der resultirenden blanken Lauge.	
28	5,42	4,69	—	4,96	—
29 <sup>1</sup> / <sub>2</sub>	10,94	5,59	—	6,28	—
31	16,27	6,09	1,75	7,28	1,97
32	20,54	8,82	2,42	11,19	3,05
33	25,34	10,83	4,17	14,50	5,58
34	27,35	10,05	7,26	13,84	10,00
35	33,26	13,41	10,09	20,09	15,13

Concentration.	Auszukrystallisiertes Salz.					Fischsalz.					II. Lauge.		
	KCl	NaCl	MgCl	MgSO <sub>4</sub>	Wasser.	KCl	NaCl	MgCl	MgSO <sub>4</sub>	Wasser.	Spec. Gew.	KCl	
28	38,64	42,31	3,63	0,89	14,31	—	—	—	—	—	1,280	4,33	
29 1/2	32,22	50,17	6,38	0,74	9,76	—	—	—	—	—	1,285	4,00	
31	44,51	47,61	1,87	0,57	5,88	3,66	67,08	6,33	1,70	20,40	1,298	3,90	
32	27,41	34,32	4,98	9,27	32,61	3,78	86,08	2,40	0,59	5,54	1,300	3,42	
33	29,13	18,23	16,85	6,38	28,95	3,21	82,62	3,65	0,85	7,97	1,301	3,69	
34	30,12	13,52	20,92	4,25	30,96	7,05	79,94	2,92	2,43	6,93	1,297	2,96	
35	25,50	2,01	31,26	0,75	39,83	12,05	49,11	0,90	23,41	14,29	1,297	2,08	

Aus 100 Theilen I Lauge = 541 Proc. Chlorkalium wurden erhalten:

Concentration.	Auszukrystallisiertes Salz.				Fischsalz.				II. Lauge.		
	KCl	Proc. Salz.	Proc. KCl		KCl	Proc. Salz.	Proc. KCl		KCl	Proc. Lauge.	Proc. KCl
28	38,64	4,69	181,2	—	—	—	—	—	4,33	89,88	359,5
29 1/2	32,22	5,59	180,1	—	—	—	—	—	4,00	85,47	333,4
31	44,51	6,09	271,1	3,66	1,75	—	6,4	—	3,90	76,01	296,4
32	27,41	8,89	243,6	3,78	2,42	—	9,1	—	3,42	68,16	233,1
33	29,13	10,83	315,5	3,21	4,17	—	13,4	—	3,69	59,68	230,2
34	30,12	10,05	302,7	7,05	7,26	—	51,2	—	2,96	55,32	163,7
35	25,50	13,41	331,9	12,05	10,09	—	121,6	—	2,08	43,23	89,9

Die Carnallitbildung, die man hier beim Eindampfen bei 33° schon theilweise hat, tritt nicht immer bei derselben Concentration ein, da der Chlormagnesiumgehalt — der in Beziehung steht zum Carnallit- und Tachhydritgehalt der Rohsalze — schwankt und es muss sich daher das Eindampfen nach dem Auftreten des Carnallits richten. Man hält sich eben unterhalb der Carnallitgrenze.

Anders sind die Erscheinungen beim Eindampfen der Mutterlauge von Laugenlösung. Hier schiessen beim Krystallisiren gleich Carnallite an und sie wird deshalb und correspondirend damit ihres geringen Chlorkaliumgehalts halber nur einmal eingedampft.

Beim Auskrystallisiren der verdampften Lauge treten ähnliche Erscheinungen auf wie bei der I Krystallisation, dieselben erhellen aus der folgenden Tabelle. Die hierzu benutzte blanke Lauge enthielt:

Chlorkalium	6,97 Proc.
Kochsalz	7,28 "
Chlormagnesium	17,30 "
Schwefelsaures Magnesium	4,65 "
Summa	36,15 Proc.

Temperatur.	KCl	NaCl	MgCl	MgSO <sub>4</sub>	Wasser.	Proc. Salz.
110—100	2,25	95,05	0,79	0,63	2,15	0,68
100— 90	2,03	93,53	0,51	0,72	2,51	0,48
90— 80	2,98	92,09	0,85	0,49	3,29	0,49
80— 70	3,30	93,62	0,92	0,50	2,43	0,44
70— 60	2,52	93,76	0,63	0,64	1,95	0,48
60— 50	56,07	40,75	0,92	0,62	2,19	0,86
50— 40	70,68	23,64	1,33	0,65	3,36	1,00
40— 30	79,69	15,04	1,29	0,48	3,35	1,73
30— 20	72,83	21,16	1,22	0,94	3,08	1,28
20— 10	53,72	26,70	1,41	7,74	10,12	1,26
10— 0	21,69	2,09	0,95	37,05	38,67	3,16
100— 10	52,05	42,96	1,14	0,78	3,06	7,44

Da hier eine Einrichtung wie beim I Produkt, also Cooler sich nicht gut anbringen liess, wurde eine gusseiserne Kühlrinne von 30 Fuss Länge zwischen Pfanne und Krystallisirbassin eingeschaltet, in der Wasser gegen Lauge fliesst. Das in der Rinne sich ausscheidende Salz hat 6—14 Proc. Chlorkalium und wird zu Düngesalzen verarbeitet.

Die Mutterlauge von der zweiten Krystallisation wird nochmals in den oben beschriebenen Pfannen eingedampft. Menge und Gehalt der bei den verschiedenen Concentrationen ausfallenden und beim Erkalten auskrystallisirenden Salze erhellt aus nachstehender Tabelle.

Es wurde bei diesem Versuch eine Mutterlauge von folgender Zusammensetzung benutzt:

Chlorkalium	3,47 Proc.
Kochsalz	2,85 "
Chlormagnesium	19,35 "
Schwefelsaures Magnesium	3,27 "
Summa	28,94 Proc.



Concentration °B.	Verdampftes Wasser.	Auskrystalli- sirtes Salz.	Fischsalz.	Auskrystalli- sirtes Salz.	Fischsalz.
	in Proc. der angewandten Lauge.			in Proc. der blanken Lauge.	
29	7,03	2,42	—	2,60	—
30	10,35	3,99	—	4,45	—
31	11,93	7,44	—	8,45	—
32	16,61	14,43	—	17,30	—
33	21,33	16,24	0,28	20,64	0,36
34	24,64	16,44	1,81	21,82	2,40
35	25,65	18,65	2,36	25,08	3,17
36	29,18	13,07	3,92	18,46	5,58
37	33,41	11,42	6,69	17,16	10,07

Concentration °B.	Auskrystallisirtes Salz.					Fischsalz.					III. Lauge.	
	KCl	NaCl	MgCl	MgSO <sub>4</sub>	Wasser.	KCl	NaCl	MgCl	MgSO <sub>4</sub>	Wasser.	Spec. Gew.	KBr
29	24,59	62,25	3,86	0,79	10,21	—	—	—	—	—	1,301	3,67
30	34,02	48,87	5,10	1,14	11,71	—	—	—	—	—	1,303	3,73
31	24,65	20,33	22,44	1,59	31,83	—	—	—	—	—	1,298	4,07(?)
32	17,03	13,95	20,21	11,71	38,35	—	—	—	—	—	1,297	2,57
33	16,82	16,71	19,08	9,54	38,57	4,13	75,83	10,34	0,91	10,32	1,294	2,18
34	18,54	8,09	24,55	8,17	40,68	6,89	66,98	9,31	6,07	10,96	1,304	1,48
35	20,53	5,31	26,57	7,29	40,74	6,95	80,22	4,17	2,75	8,53	1,309	0,96
36	24,26	3,61	28,20	5,55	38,99	11,36	56,10	4,41	12,24	14,38	1,320	0,36
37	25,41	—	31,52	2,47	40,85	16,27	39,43	4,41	24,19	15,68	1,351	0,32

Da die Zusammensetzung der zweiten Mutterlauge wesentlich constanter als die der Rohlauge oder ersten Mutterlauge ist, so haben die obigen Zahlen in engeren Grenzen allgemeine Gültigkeit und wird deshalb das zweite Einkochen constant bis 35° Bé. vorgenommen, wobei dann, wie die Tabelle ja ergibt, die höchste Kaliausbeute erzielt wird.

Beim Erkalten der blanken Lauge scheidet sich auch hier zuerst Kochsalz ab. Die folgende Tabelle zeigt Menge und Zusammensetzung der bei den verschiedenen Temperaturen erfolgenden Ausscheidungen. Die zum Versuche benutzte blanke Lauge enthielt:

Chlorkalium	5,56 Proc.
Kochsalz	1,95 "
Chlormagnesium	25,62 "
Schwefelsaures Magnesium	3,03 "
Summa	36,15 Proc.

Temperatur.	KCl	NaCl	MgCl	MgSO <sub>4</sub>	Wasser.	Gesamt- Salze.
106—90	3,31	89,67	1,07	1,89	3,92	0,61
90—80	6,51	89,24	1,34	0,45	3,41	0,22
80—70	5,09	89,74	1,09	0,80	4,33	0,32
70—60	20,48	24,64	24,84	0,33	28,95	0,83
60—50	28,13	—	33,78	0,16	38,81	3,75
50—40	26,72	—	33,68	0,24	40,10	2,69
40—30	26,67	—	33,80	0,17	39,49	4,38
30—20	23,87	6,41	31,64	0,91	36,43	2,44
20—10	27,01	—	33,23	0,80	38,65	2,12
10—0	12,47	—	18,61	24,97	48,87	3,97

Auch hier ist wie bei der II Krystallisation eine Kühlrinne eingeschaltet, derart, dass die Lauge mit 65° C. in die Krystallisirbassins läuft. Eine nochmalige Concentration dieser dritten Lauge findet nicht statt, ihr Chlorkaliumgehalt schwankt zwischen 0,5 und 1,5 Proc.

Wenden wir uns zunächst wieder zu den auskrystallisirten Salzen. So wie sie fallen sind sie nicht verkäuflich, einmal ist der Gehalt an Chlormagnesium zu hoch, zum andern und namentlich sind die Anschüsse zu geringhaltig, da meist ein Chlorkalium von 80—85 Proc., oft aber auch von 95 bis 97 Proc. verlangt wird. Um beiden Mängeln abzuhelpen, wird das Salz in grossen hölzernen Bottichen mit kaltem Wasser behandelt, „gedeckt“. Dies bereits von Balard angegebene Verfahren beruht auf der verschiednen Löslichkeit von Kochsalz und Chlorkalium. Die Vorgänge bei dieser Arbeit erhellen aus den folgenden Versuchen.

Es diente denselben ein „Rohes I Produkt“, welches nicht den Cooler passirt hatte und folgende Zusammensetzung zeigte:

Chlorkalium	62,55 Proc.
Kochsalz	23,95 "
Chlormagnesium	3,20 "
Schwefelsaures Magnesium	1,12 "
Wasser	11,25 "

also auf wasserfrei berechnet 70,47 Proc. Chlorkalium.

1) Es wurden 4 Pfd. in einem Becherglase mit 700 Kubikcent. Wasser übergossen. Dies reichte hin das Salz vollständig zu durchdringen und noch 1 Zoll hoch zu bedecken. Lufttemperatur war 20° C., die des Gemisches sank sofort bis 10°, stieg bald auf 13°, worauf sie längere Zeit blieb, war nach 1½ Stunden 15° und am anderen Morgen gleich der Stubentemperatur: 20°. Nach dem Abflauen wog das Salz 3,18 Pfd., mithin hatten sich 21 Proc. gelöst und es enthielt das Salz jetzt

1a) Chlorkalium	73,04 Proc.
Kochsalz	17,70 "
Chlormagnesium	0,24 "
Schwefelsaures Magnesium	0,54 "
Wasser	9,58 "

oder wasserfrei 80,78 Proc. KCl. Bei gleichem Wassergehalt beträgt das Gelöste 20,6 Proc. Die bei diesem Versuch resultirende Lauge hatte folgende Zusammensetzung beim specifischen Gewicht 1,249.

1a) Chlorkalium	8,66 Proc.
Kochsalz	15,71 "
Chlormagnesium	4,98 "
Schwefelsaures Magnesium	1,48 "
Summa	30,83 Proc.

Von diesem Salz wurden zu einem neuen Versuch angesetzt 2,9 Pfd., die mit 500 Kubikcent. Wasser behandelt wurden. Lufttemperatur 18°. Die Masse zeigte bei der Berührung von Wasser und Salz + 5°, nach 5 Minuten 7°, nach einer Stunde 15°, am andern Morgen Lufttemperatur. Nach dem Abfließen der Lauge wog das Salz 2,5 Pfd., es hatten sich also 13,8 Proc. Salz gelöst. Das Salz enthielt

1b) Chlorkalium	78,89 Proc.
Kochsalz	9,52 "
Chlormagnesium	0,24 "
Schwefelsaures Magnesium	0,29 "
Wasser	10,81 "

oder auf wasserleer berechnet 88,45 Proc. Chlorkalium; auf gleichem Wassergehalt wie das Rohmaterial berechnet, wurden gelöst: 14,9 Proc. Die zugehörige Lauge enthielt bei einem specifischen Gewicht von 1,239

1b) Chlorkalium	10,49 Proc.
Kochsalz	17,35 "
Chlormagnesium	2,17 "
Schwefelsaures Magnesium	0,37 "
Summa	30,38 Proc.

Von diesem Salz 1b wurden 2,25 Pfd. behandelt mit 350 Kubikcent. Wasser, es resultirten auf gleichen Wassergehalt berechnet: 1,90 Pfd., also Verlust 15,5 Proc. Das Salz enthielt:

Chlorkalium	77,16 Proc.
Kochsalz	4,35 "
Schwefelsaures Magnesium	0,35 "
Wasser	18,91 "

oder auf wasserfrei berechnet 95,19 Proc. Chlorkalium. Die Lauge enthielt bei einem specifischen Gewicht von 1,228

Chlorkalium	11,61 Proc.
Kochsalz	19,17 "
Chlormagnesium	0,12 "
Schwefelsaures Magnesium	0,16 "
Summa	31,06 Proc.

2) Von dem ursprünglichen Salz wurde eine andere Probe von 4 Pfd. (2a) angesetzt mit 520 Kubikcent. Wasser, welches ausreichte das Salz vollständig zu bedecken. Die Temperatur sank auf 12°, nach 1 1/2 Stunden 15° und am andern Morgen die der Luft (20°). Es wurden von Neuem 520 Kubikcent. Wasser tropfenweis zugegeben, während die Lauge mit derselben

Geschwindigkeit in ein anderes Gefäß abgehebert wurde, welches 3 Pfd. Salz (2b) enthielt. Diese zweiten 520 Kubikcent. zeigten gleich nach dem Einlaufen 16°, wurden bald wärmer und hatten beim Ausfluss Stubentemperatur (21°). Nach dem Ablauen wog das Salz 2a 2,12 Pfd., mithin hatten sich 47 Proc. gelöst, es enthielt

Chlorkalium	75,20 Proc.
Kochsalz	11,34 "
Schwefelsaures Magnesium	0,42 "
Wasser	11,85 "

oder auf wasserfrei berechnet 85,32 Proc. Chlorkalium.

Salz 2b wog nach dem Ablauen auf gleichen Wassergehalt wie das Rohsalz berechnet: 3,00 Pfd., es hatte sich also nichts gelöst, seine Zusammensetzung war:

Chlorkalium	63,47 Proc.
Kochsalz	26,45 "
Chlormagnesium	0,24 "
Schwefelsaures Magnesium	0,59 "
Wasser	9,34 "

oder auf wasserleer berechnet 70,01 Proc. Chlorkalium, also der gleiche Gehalt wie im Rohsalz, es waren nur Magnesiumsalze gegen Kochsalz ausgetauscht worden.

Die von 2b ablaufende Lauge enthielt beim spezifischen Gewicht 1,241

Chlorkalium	8,52 Proc.
Kochsalz	11,70 "
Chlormagnesium	8,22 "
Schwefelsaures Magnesium	1,38 "
Summa	29,82 Proc.

2,68 Pfd. vom Salz 2b wurden mit Lauge 1b versetzt. Diese enthielt nach dem Ablauen beim spezifischen Gewicht 1,238

Chlorkalium	10,22 Proc.
Kochsalz	19,63 "
Chlormagnesium	1,03 "
Schwefelsaures Magnesium	0,44 "

3) 3,62 Pfd. Rohsalz wurden mit 650 Kubikcent. Wasser behandelt und es blieben nach dem Ablauen 2,96 Pfd., mithin gelöst 18,2 Proc. Das Salz stand, wie auch bei den früheren Versuchen, 12 Stunden mit Wasser zusammen. Das Salz wurde in 4 Zonen von gleicher Höhe geteilt, von oben angefangen A, B, C, D und enthielt:

	A.	B.	C.	D.
Salzmengen in Pfd. .	0,65	0,81	0,73	0,71
Chlorkalium . . . .	90,61	73,91	62,75	54,41
Kochsalz . . . . .	0,19		26,57	28,94
Chlormagnesium . .	0,16		0,12	0,67
Schwefels. Magnesium	0,44		0,41	0,42
Wasser . . . . .				15,14

oder auf den Wassergehalt des Rohmaterials berechnet :

	A.	B.	C.	D.
Salzmenge in Pfd. . .	0,63	0,78	0,73	0,74
Chlorkalium . . .	87,62	71,54	62,81	56,91
Kochsalz . . .	0,19	17,75	26,59	30,27
Chlormagnesium . .	0,23	0,32	0,41	0,44
Schwefels. Magnesium	0,16	0,08	0,12	0,70
Wasser . . . . .	11,25	11,25	11,25	11,25

Auf wasserleer berechnet, enthalten die einzelnen Partien an Chlorkalium:

A.	B.	C.	D.
98,78 Proc.	80,64.	70,75.	64,11.

Die zugehörige Lauge enthielt beim specifischen Gewicht 1, 248 :

Chlorkalium	8,85 Proc.
Kochsalz	13,88 "
Chlormagnesium	6,12 "
Schwefelsaures Magnesium	0,93 "

4) Es wurden verschiedene Salzmengen 1, 2 und 3 Stunden mit Wasser zusammen und dann ablaufen gelassen.

	Salze.			Laugen.		
	1 St.	2 St.	3 St.	1 St.	2 St.	3 St.
Angewandtes Salz Pfd.	3,78	2,37	3,08	—	—	—
Resultirendes Salz Pfd.	2,98	1,98	2,38	—	—	—
Angewandtes Wasser CC.	750	460	6,00	—	—	—
KCl	72,27	67,89	71,29	9,63	9,04	10,16
NaCl	17,92	17,60	18,61	15,28	17,02	13,76
MgCl	0,28	0,51	0,24	4,07	4,42	5,57
MgSO <sub>4</sub>	0,55	0,45	0,93	0,93	1,06	1,04
Wasser.	9,03	14,66	10,06	—	—	—
Spec. Gew.	—	—	—	1,242	1,242	1,243

oder auf den Wassergehalt des Rohmaterials berechnet :

	Salze.		
	1 Stunde.	2 Stunden.	3 Stunden.
Chlorkalium . . . . .	70,10	70,21	69,93
Kochsalz . . . . .	17,38	18,20	18,26
Chlormagnesium . . . . .	0,27	0,53	0,22
Schwefelsaures Magnesium . . . . .	0,53	0,46	0,91
Wasser . . . . .	11,25	11,25	11,25

Die aus vorstehenden Versuchen für die grosse Praxis zu ziehenden Schlüsse sind die folgenden:

1) Geringhaltige Salze lassen sich durch Ausdecken schwerer anreichern, als hochprocentige.

2) Das Lösen von Kochsalz geschieht sehr schnell, das Wasser kann schon nach wenigen Stunden wieder abgelassen werden.

3) Die erhaltenen Laugen sind zum weiteren Decken nicht verwendbar.

Die Laugen laufen zur I Mutterlauge und werden mit ihr concentrirt. Das Salz wird in Flammöfen getrocknet. Ein gleiches Verfahren wird angewandt beim zweiten Anschuss, er wird einmal gedeckt, dann calcinirt, nur dass hier ein Produkt von 50—60 Proc. Chlorkalium resultirt, während das erste mit 80—90 Proc. verkauft wird. Der letzte Anschuss, welcher zu meist aus Carnallit besteht, lässt sich zwar auch auf kaltem Wege zu Gute machen, doch ist dies eine umständliche und etwas schwierige Operation. Einfacher ist es, ihn heiss zu lösen, zur Concentration von 33° Bé.; es schiesst dann beim Erkalten Chlorkalium an, während das Chlormagnesium in Lösung bleibt; so wird auch im Grossen verfahren.

Wenden wir uns nun, nachdem wir das Hauptprodukt der Stassfurter Industrie, das Chlorkalium, bis zu seiner Fertigstellung verfolgt haben, zurück zu den Abfällen, zunächst zu den Löserückständen.

Das Steinsalz derselben wird, nachdem das Salzmonopol aufgehoben, in Stücken oder gemahlen als Viehsalz verkauft, der Kieserit geschlämmt und auf Bittersalz — wie von H. Grüneberg<sup>1)</sup> beschrieben — verarbeitet. Die Fischsalze, in denen das meiste Kalium an Schwefelsäure gebunden mit schwefelsaurem Magnesium zu dem bekannten Doppelsalze vereinigt enthalten ist — werden mit den in Cooler und Rinnen ausgeschiedenen niedrigprocentigen Salzen zusammen in Flammöfen geglüht, dann in Kaffeemühlen gemahlen und zu Düngezwecken verkauft.

Dieser Theil der Stassfurter Industrie, die Darstellung von Düngesalzen, datirt seinen Aufschwung vom Jahre 1864. In den Vorjahren war diese Verwendung der Kalisalze nicht über das Stadium wenn auch ausgedehnter Feldversuche hinausgekommen; der gute Ausfall der von Frank angeregten und mit seinen Fabrikaten ausgeführten Waldauer Versuche wirkte durchschlagend und seitdem hat sie derart zugenommen, dass im Frühjahr 1871 bereits die bedeutenderen Etablissements Mühe hatten, allen Aufträgen gerecht zu werden. Wie die ersten Versuche auf Frank's Veranlassung angestellt wurden, so hat er auch das fast ausschliessliche Verdienst, dem Düngen mit Kalisalzen die jetzige Ausdehnung gegeben zu haben. Mit Energie fasste er diesen Zweig an und war unermüdlich thätig durch theoretische und praktische Vorarbeiten, sowie durch Wort und Schrift für die Ausbreitung der Kalidünger zu wirken, die Darstellung zu verbessern und den Bezug nach entfernteren Gegenden durch Erwirkung billiger Bahnfrachten zu ermöglichen. Später, als die Sache in Fluss war, kamen auch die andern Fabriken nach. — Es ist vielleicht gestattet, an dieser Stelle ein Wort über die Natur der

1) Jahresbericht 1862 p. 243

Düngesalze zu sagen. Fast jede Fabrik hat andere Bezeichnungen für die einzelnen Salze und die Confusion ist so gross, dass es selbst Jemandem, der mehrere Jahre in der Industrie thätig gewesen, schwer wird, sich zu orientiren. Die von Frank zuerst gemachten Bezeichnungen sind ganz klar und übersichtlich, nehme man diese allgemein an oder verständige sich über eine andere Bezeichnung! Die Landwirthe wissen nicht mehr wo aus und ein, wenn sie die Preisourante der verschiedenen Fabriken vergleichen und Gemeinsamkeit liegt ja in hohem Grade im Interesse der Producenten.

Die letzte Lauge nun ist das Rohmaterial der Bromfabrikation. Dieselbe ist von Frank im Frühjahr 1865 begonnen und wird bisher noch ausschliesslich von ihm betrieben, da die in späteren Jahren von Vorster und Grüneberg und andern Firmen zur Einführung dieser Fabrikation gemachten Versuche ohne Resultat geblieben sind.

Die Darstellung des Broms ist, wenn auch der Theorie nach einfach, durch die mannichfachen Modificationen bezüglich Zusatz von Säuren, anzuwendenden Dampfdruck etc., welche die wechselnde Zusammensetzung der Laugen erfordert und durch die vielen praktischen Handgriffe, welche nöthig sind, um die Gesundheit der Arbeiter vor der Einwirkung der schädlichen Bromdämpfe zu schützen — eine ziemlich schwierige; eine Besprechung dieser Details würde zu weit führen. Zur Destillation des Broms werden von Frank grosse Sandsteinapparate eigener Konstruktion benutzt, in welchen die Laugen mit Säuren und Braunstein durch ein offenes Dampfrohr erhitzt werden. Das Brom destillirt über, wird in Blei- oder Thonschlangen gekühlt und kommt flüssig in vorgelegte Woulff'sche Flaschen, deren erste Wasser, die zweite und dritte aber Aetzalkalien enthalten. Zur weiteren Reinigung wird es aus Glasretorten nochmals umdestillirt resp. fractionirt und kommt so in vorzüglicher absolut jodfreier Qualität in den Handel. Was an letzter Lauge nicht auf Brom verarbeitet wird, wird in Salpeterkesseln über freiem Feuer concentrirt bis zum gelinden Schmelzen und dann, in Blöcke gegossen mit einem Gehalt von 55 Proc. Chlormagnesium verkauft, es geht meist nach England und findet dort in Baumwollspinnereien Verwerthung.

Es ist somit die Stassfurter Industrie auf dem Punkt angelangt, alle ihre Produkte zu verwerthen. Während die Verwendung von Chlorkalium zu Salpeter und Potasche und schwefelsaurem Kalium limitirt ist, gewähren die Düngesalze mit ihrer steigenden Verwendung Garantie für genügenden Absatz und lohnende Fabrikation.

Noch erübrigt, ein Wort über die bei den beschriebenen Versuchen angewandten Methoden zu sagen. Die Salze sind, mit Ausnahme der von den Deckversuchen zwischen Ziegelsteinen von der Hauptmenge der adhärenenden Lauge befreit worden. Die analytischen Bestimmungen anlangend, sind die von Schwefelsäure und Magnesia in der bekannten Weise vorgenommen worden. Chlor wurde maassanalytisch mit  $\frac{1}{10}$  Normalsilberlösung und chromsaurem Kali als Gegentitre bestimmt. Das Kali wurde als Kaliumplatinchlorid bestimmt und zwar derart, dass die Lösung mit so viel Platinchlorid versetzt wurde, dass alles Kochsalz in Natriumplatinchlorid verwandelt, darauf eingedampft und mit Wasser mehrmals aufgenommen, bis alle freie Säure ver-

dampft war, zuletzt soweit eingedampft, dass die Masse beim Erkalten erstarrte. Die wenig Magnesiumsalze enthaltenden Objecte wurden darauf mit Alkohol von 80° ausgewaschen, diejenigen mit viel Magnesiumsalzen wurden noch vorsichtiger verdampft, so dass beim Erkalten eben alles krystallisirte, dann mit einer gesättigten Lösung von Kaliumplatinchlorid ausgewaschen und zuletzt noch 1—2 Filterfüllungen 60grädiger Alkohol gegeben. Wenn diese beiden Methoden auch keine haarscharfen Resultate geben, so waren sie doch für den vorliegenden Zweck ausreichend genau und geboten durch die Ueberfülle des analytischen Materials.

W. R. Lake<sup>1)</sup> liess sich für Fr. M. Bachet in Paris (für England) ein Patent ertheilen auf die Gewinnung von Kalisalzen (und Natronsalzen). Um das Verdampfen grosser Mengen von Flüssigkeit zu umgehen, soll man die Alkalien durch Einleiten von Kohlensäure in Bicarbonate verwandeln und diese Salze aus der Lösung durch lösliche Kalisalze, speciell durch Chlorkalium verdrängen. Die niedergeschlagenen Bicarbonate werden dann von der Flüssigkeit verdrängt und durch Erhitzen in Carbonate übergeführt<sup>2)</sup>. (Bei der Leichtlöslichkeit des zweifach-kohlensauren Kalis ist an eine erfolgreiche Ausbeutung obiger Vorschläge nicht zu denken. D. Red.)

Ad. Jacot<sup>3)</sup> berichtet über das Vorkommen von Sylvin und Kainit zu Kalucz. Die Produktion an Chlorkalium übersteige jetzt schon 80,000 Kilogr. per Tag. Nach den Mittheilungen von Fötterle<sup>4)</sup> können in Kalucz die durch die bis zu dem dritten Horizonte erzielten Aufschlüsse für den Abbau der nächsten Jahre sicher gestellten Massen im Sylvin mit etwa 7—8 Millionen Centnern von etwa 25 bis 30procentigem Rohsalz und im Kainit mit etwa 15 Millionen Centnern gerechnet werden.

J. Lawrence Smith<sup>5)</sup> reproducirt die in den einzelnen Zeitschriften vorhandenen Angaben über die Darstellung von Potasche aus dem Wollschweisse.

Ueber das Trocknen von Jodkalium theilt Otto Pettersson<sup>6)</sup> Folgendes mit: Jodkalium enthält, wenn man es bis zum Zerknistern der Krystalle erhitzt, schon deutlich nachweisbare Spuren von jodsaurem Kali und verliert bei Schmelzhitze Jod. Die einzige Art, Jodkalium zu trocknen, scheint also die zu sein, es bis auf etwa 180° im Luftbade so lange zu trocknen, bis das Gewicht constant bleibt.

1) W. R. Lake, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1871 p. 422; Dingl. Journ. CC p. 335; Buchn. Repert. XX p. 151; Polyt. Centralbl. 1871 p. 861.

2) Vergl. Jahresbericht 1864 p. 197.

3) Ad. Jacot, Compt. rend. LXXIII p. 965; Monit. scientif. 1871 p. 835; Chem. Centralbl. 1871 p. 710; Dingl. Journ. CCII p. 477.

4) Fötterle, Verhandl. der k. k. geolog. Reichsanstalt 1871 Nr. 4; Berg- u. hüttenm. Zeit. 1871 p. 116.

5) J. Lawrence Smith, Chem. News 1871 Nr. 580 p. 9.

6) Otto Pettersson, Z. f. analyt. Chemie 1871 IX p. 362; Chem. Centralbl. 1871 p. 116.



**Kochsalz.**

Im Gegensatze zu einer Behauptung Fr. Mohr's<sup>1)</sup> über die Bildung durchsichtiger, dem Steinsalze ähnlicher Salzwürfel, nach welchen solche Würfel nur aus einer übersättigten Kochsalzlösung sich bilden können, theilt L. A. Buchner<sup>2)</sup> seinerseits Beobachtungen mit, welche beweisen, dass auch aus gemischten Salzlösungen dem Steinsalze ähnliche Salzwürfel krystallisiren können, wenn die Verdunstung des Wassers sehr langsam erfolgt und die Krystallisation des Salzes am Grunde der Flüssigkeit vor sich geht. Auch das natürliche Steinsalz hat sich aus einer gemischten Salzlösung abgelagert.

W. E. Newton<sup>3)</sup> liess sich für J. R. Buchanan in New-York (für England) ein Patent auf Salzgewinnung, resp. Reinigung der Soole von der Concentration geben. Nach der Patentbeschreibung entfernt man Chlormagnesium durch kohlensaures Natron, Chlorcalcium durch kohlensaures und schwefelsaures Natron, Kieselsäure, Phosphorsäure und organische Substanzen durch Kalkhydrat. Sind jedoch die erdigen Chloride oder die Sulfate in grossen Quantitäten vorhanden, so sei es vorzuziehen, jene Stoffe durch Eindickung der Soole ausscheiden zu lassen.

Künstliche Darstellung von Kochsalz. Während der Blockade von Metz<sup>4)</sup> war der Preis des Speisesalzes in der Stadt nach und nach von 90 Centim. das Kilogramm im Monate October auf 15—16 Frs. gestiegen, trotzdem dass man das Vieh- und Düngesalz, das in ansehnlicher Menge in den Magazinen der Stadt sich vorfand, durch Auflösen und Filtriren der Lösung in Speisesalz überführte. Als ein Factum einzig in seiner Art ist anzuführen, dass grosse Mengen von Salz künstlich durch Neutralisation von Soda mit Salzsäure (man gab die Lösung mit einem Gehalte von 400 Grm. per Liter ab), und durch Fällen von Chlorbarium mit schwefelsaurem Natron erhalten wurden. Auf letztere Art wurden von Courte vom 7. October 1870 an wöchentlich 2400 Liter Salzwasser mit einem Gehalt von 300 Grm. per Liter dargestellt.

Nach einer Mittheilung von C. Zincken<sup>5)</sup> hat die Zahl der interessanten Fossilien des Stassfurter Steinsalzlagers wiederum sich vermehrt. Vor einigen Monaten wurde, nach Mittheilung des Herrn Borchers in Stassfurt, beobachtet, dass unter dem Kainit, welcher auf dem nördlichen Flügel des Grubenbaues im Anhaltischen Leopoldschachte bergmännisch gewonnen wird, diesem Fossile ähnliche Salzstücke sich fanden, welche mit einer weissen Kruste weit schneller sich überzogen, als solches bei jenem der Fall zu sein pflegt. Bei näherer Untersuchung der Gewinnungspunkte zeigte sich, dass die (wie die andern Schichten) geneigte Kainitschicht, — bekannt-

1) Poggend. Annal. (1868) CXXXV p. 667.

2) L. A. Buchner, Bayer. Industrie- u. Gewerbebl. 1871 p. 157; Dingl. Journ. CCI p. 247.

3) W. E. Newton, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1871 p. 535.

4) Vergl. Le Bloccus de Metz en 1870. Publication du Conseil municipal de Metz. Metz 1871 p. 229 et 255.

5) C. Zincken, Berg- u. hüttenm. Zeit. 1871 p. 267 u. 300.

lich von unreinem Steinsalz und hängendem Salzthon bedeckt und von der Carnallitschicht unterteuft, — am unteren Ausgehenden, an welchem die Mächtigkeit von 6 Lachter auf wenige Fuss sich vermindert, auf etwa 3 Lachter Länge und Breite durch Partien von Astrakanit ersetzt war. Dieser trat hier in einer etwa 6 Zoll starken Schicht und ausserdem im liegenden Carnallit und zwar in  $\frac{1}{2}$ —2 Zoll dicken Schmitzen auf, welche auf eine Region von etwa 1 Fuss Mächtigkeit sich beschränken. In einer etwa auf 2 Quadratfuss sich ausdehnenden kluftartigen Druse im derben Astrakanit fanden sich ausgezeichnete helle, glänzende Krystalle mit vielen Flächen des in monoklinischer Form krystallisirenden Salzes, welche auf einer krystallinischen Schicht von bis 0,03 Meter Stärke aufsaßen. Der letztere umschliessende derbe Astrakanit bildet eine dichte, graugrüne, mehr oder weniger durchscheinende, dem Kainit z. Th. sehr ähnliche Masse. Das spezifische Gewicht des krystallisirten Astrakanits ist = 2,223, die Härte = 3,5. Die chemische Analyse durch L. Lössner in Leipzig ergab:

42,49	schwefelsaure	Magnesia,
35,94	"	Natron,
21,44	"	Wasser,

nämlich:

21,44	Wasser,
18,50	Natron,
11,96	Magnesia,
47,97	Schwefelsäure,

Summa 99,87,

entsprechend der bekannten Formel,  $\text{NaSO}_4 + \text{MgSO}_4 + 4 \text{HO}$ , nach welcher berechnet werden:

21,581	Wasser,
18,563	Natron,
11,976	Magnesia,
47,904	Schwefelsäure

Summa 99,994.

Das Vorkommen des Astrakanits von Stassfurt zeichnet sich durch den bisher bekannten von Ischel (Blödit), Astrakan und Mendoza dadurch aus, dass es nicht nur krystallinische Massen, wie an diesen Orten angetroffen wurden, sondern auch vollkommene schöne Krystalle lieferte.

Die Bohrversuche in dem früher<sup>1)</sup> bereits erwähnten Salzlager zu Sperenberg in der Lausitz werden an dem ersten und grossen Bohrloche fortgesetzt<sup>2)</sup> und haben jetzt die Tiefe von nahezu 4000 Fuss erreicht, bis zu welcher bisher noch niemals gebohrt worden ist. Der Bohrer bewegt sich immer noch in einem Salzsteinlager, das also für ein unerschöpfliches zu halten ist. Als man bei der Bohrung auf ungefähr 2000 Fuss Tiefe gekommen war, entstand die Meinung, es könne das Salzlager ein durch eine Erderschütterung aufgekammtes sein, und man durchbohre dasselbe vielleicht in seiner Breite und nicht in seiner Tiefe. Es wurden deshalb zwei andere

1) Jahresbericht 1868 p. 274.

2) Berggeist 1871 p. 353; Polyt. C.



Bohrlöcher in entsprechender Entfernung von dem ersten eingelassen. Diese haben aber den Beweis geliefert, dass das Salzlager in der That die ausserordentliche und bisher anderswo noch nicht aufgefundene Tiefe hat. Sie sind darauf nicht weiter verfolgt worden, während die erste Bohrung noch fortgesetzt wird. Wenn das Salzlager bei Sperenberg eine andere Lage hätte, so würde die Bedeutung desselben eine noch viel grössere sein. Das jetzt in der Eröffnung begriffene Salzlager bei Segeberg in Holstein hat eine viel günstigere Lage. Namentlich gilt dies aber von dem Salzlager bei Inowracław, welches in Kurzem erschlossen und ausgebeutet werden soll. Die Ostsee-Provinzen bezogen bisher zum grössten Theile ihr Salz aus England, weil das preussische durch die hohen Transportkosten viel theurer als das englische zu stehen kommt. Von Inowracław aus ist aber in den Provinzen Posen, Pommern und Preussen das Salz billiger herzustellen, als von England aus. Es werden mithin die grossen Summen, welche jetzt für Salz aus Preussen nach England gehen, im Lande bleiben.

In der Sitzung der naturwissenschaftlichen Section der Schlesischen Gesellschaft für vaterländische Cultur zu Breslau am 5. April sprach Oberbergrath Runge <sup>1)</sup> über das am 22. März 1871 bei Inowracław erbohrte Steinsalzlager (Provinz Posen). Wir theilen aus seinem Vortrage Folgendes mit: Schon in 15 Fuss Tiefe erreichte das an der Thorner Chaussee in der Stadt Inowracław selbst angesetzte Bohrloch unter dem Lehm bunte, roth, weiss und grau gestreifte Thone, welche vielleicht nicht mehr dem Diluvium angehören, und bei  $41\frac{1}{2}$  Fuss Tiefe ein aus grauen und weissen Kahlbrocken breccienartig zusammengesetztes, reichlich mit Schwefelkies imprägnirtes, sehr festes Gestein. Dasselbe hielt bis zu 255 Fuss Tiefe an; doch fanden sich in ihm bei 123 Fuss Tiefe eine 14 Fuss mächtige Lage festen Sandsteins und einzelne schwache Thon- und Gypslagen. Von 255 bis 350 Fuss folgt ein bald rother, bald blaugrauer Thon mit Gyps- und Kalknieren, und von 351 bis 413 Fuss Tiefe steht das Bohrloch im festen, geschlossenen Gyps, welcher theilweise auch wasserfrei (Anhydrit) sein dürfte. Unter dem Gyps folgt unmittelbar das Steinsalzlager, in den obersten Lagen durch Gyps verunreinigt, dann aber nach der von Meusel in Breslau ausgeführten Analyse 97 Proc. reines Kochsalz enthaltend. Kali hat die chemische Untersuchung bis jetzt noch gar nicht, Magnesia nur in sehr geringen Mengen nachgewiesen. Gegenwärtig wird schon 120 Fuss tief in Steinsalz gebohrt, ohne dass das Liegende des Lagers erreicht worden ist. Da die über dem Steinsalz durchbohrten Gesteine keine bestimmbarren Versteinerungen gezeigt haben, so ist es zur Zeit noch durchaus zweifelhaft, welcher Formation sie angehören, und zwar schwankt die Bestimmung in Beziehung auf den Gyps und das Steinsalz vorzüglich zwischen Trias und Zechstein. Dieser Mineralfund hat eine grosse ökonomische und volkswirtschaftliche Bedeutung. Die östliche Lage von Inowracław an drei Eisenbahnen, welche den Absatz nach allen Richtungen vermitteln können, sowie die Nähe der Weichsel und des Bromberger Kanals sichert der künftigen

1) Berggeist 1871 Nr. 48; Polyt. Centralbl. 1871 p. 987.

Salzproduktion daselbst ein Absatzgebiet, auf welchem nach der letzten Volkszählung  $7\frac{1}{4}$  Millionen Menschen wohnen. Das Speisesalz ist ein ganz eigenthümlicher Consumtions-Artikel, dessen Verbrauch weder einer Steigerung, noch einer Verminderung unterliegt; selbst in Kriegszeiten und Nothständen sinkt der Consum nicht, weil der Mensch nicht zum Vergnügen Salz isst, sondern vielmehr durch seine natürlichen Lebensverhältnisse gezwungen ist, jährlich ein bestimmtes Quantum Kochsalz zu sich zu nehmen. In verschiedenen Ländern ist der Consum allerdings verschieden; er soll in England auf 18, bei den Portugiesen sogar auf 20 Pfd. per Kopf und Jahr steigen; in Preussen aber hat man nach einem grossen Durchschnitt ein Consum von 7,75 Kilogr. oder  $15\frac{1}{2}$  Pfd. ermittelt. Rechnet man hierzu noch  $\frac{2}{3}$  dieses Speisesalz-Quantums auf den Consum von Vieh- und Gewerbesalz, so ergibt sich für Inowraclaw ein voraussichtliches jährliches Absatz-Quantum von  $1\frac{1}{2}$  bis 2 Millionen Ctrn. Salz aller Art. Diese Aussicht ist von ganz enormer Bedeutung für die Gegend und für die ganze Provinz Posen; denn an die Salzproduktion schliesst sich erfahrungsmässig eine Anzahl chemischer Fabriken, und die Hoffnung, auch noch die für die Landwirthschaft so wichtigen Kalisalze oder Düngesalze in Inowraclaw zu finden, ist zur Zeit durchaus nicht aufzugeben; vielmehr sprechen einige Anzeigen für deren Vorhandensein, wenn sie auch an dem gegenwärtigen Bohrlochspunkte bis jetzt nicht nachgewiesen sind. Die Salzproduktion von Inowraclaw wird also voraussichtlich in Beziehung auf das Produktionsquantum den beiden bedeutendsten Salzwerken zu Stassfurt und Schönebeck ebenbürtig an die Seite treten.

Hellmann<sup>1)</sup> giebt über die Salzproduktion Lothringens folgende Notizen. Als im Jahre 1842 die Salzfabrikation Frankreichs frei gegeben wurde, liess die Königin Christine von Spanien durch General Narváez sämtliche Salinen Frankreichs, welche der Krone Ludwig Philipp's gehörten, aufkaufen; so gelangte auch das grosse Steinsalzwerk Dieuze in ihren Besitz; die 3 anderen Salinen Salzbronn, Sarre-Albe und Harras blieben in dem Gedenken, der Königin Christine Concurrenz zu machen, als unverkäuflich im Privatbesitz. Dieuze ist eines der grössten Werke, welches unstreitig einen sehr bedeutenden Theil Frankreichs mit Salz versorgte. Nächst diesem kommt die Saline Salzbronn, welche circa 200,000 Ctr. Salz herstellt, und die Salinen Sarre-Albe und Harras mit einer Fabrikation von ca. 60,000 Ctr. Das Produktionsquantum genannter Salinen beläuft sich in runder Summe auf jährlich 1 Million Ctr. Kochsalz, die Frankreich, so sehr es sich auch von Deutschlands Industrie lossagen möchte, unter allen Umständen Lothringen, resp. Deutschland entnehmen muss. Würde diese Million Ctr. Kochsalz in Deutschland zur Consumption kommen, so würde nach den jetzt bestehenden Gesetzen der Bundeskasse die Summe von 2 Millionen Thalern zufließen. Da aber jedenfalls diese Salinen den grössten Theil des linken

1) Hellmann, Berggeist 1871 Nr. 23 p. 135; Dingl. Polyt. Centralbl. 1871 p. 716 (vergl. auch Deutsche Ind. u. 322).

Rheinufers wie von Mannheim aufwärts bis Basel mit Salz versorgen werden, so kommt wenigstens ein guter Theil dieser Summe Deutschland zu Gute, wie auch den Neckarsalinen, deren Concurrrenz hier allein in Betracht käme, wiederum ein grösseres Absatzfeld eröffnet ist. Bei der stets wachsenden Zunahme der Salzconsumtion ist unstreitig Saarbrücken derjenige Punkt, an welchem die Anlage einer Salzsiederei eine grosse Zukunft hat, zudem sie in der Lage sein würde, billiger als jegliche andere Saline zu fabriciren.

Der Oberinspector der *Onondaga Salt Springs* hat einen Bericht über die Salzverhältnisse der Union<sup>1)</sup> an die Legislatur abgestattet, welcher manche interessante Daten enthält. Der Staat selbst besorgt die Bohrung der Quellen, pumpt und vertheilt die Soole, beaufsichtigt und wägt die dargestellten Artikel, und das Alles gegen eine Abgabe von einem Cent für den Bushel. Das Salzwasser am Ohio, Kanawha und im Saginaw-Thale kostet nur die Bohrung der Quellen, Pumpung und Zertheilung, so dass, falls der Zufluss nicht abnimmt, der Preis nicht allzu hoch steigen kann. Wie der Verf. mittheilt, beläuft sich die Produktion jährlich, wenn verlangt wird, im Staate New-York auf 12 Millionen, in Ohio auf 25 Millionen, in Virginien auf 50 Millionen und in Michigan auf 100 Millionen Bushels. So zu sagen unbegrenzt ist dieselbe in Louisiana, Kansas, Nebraska, Idaho und Texas. Es giebt Salzquellen überhaupt in New-York, Pennsylvanien, Ohio, Michigan, Illinois, Indiana, West-Virginien, Virginia, Kansas, Nebraska, California, Louisiana, Oregon, Texas, New-Mexico und Arizona. Steinsalz liefern Louisiana, Texas, New-Mexico, California, Virginien, Montana, Arizona, Idaho. Nach den neuesten statistischen Ermittlungen beträgt der jährliche Verbrauch des Salzes in den Vereinigten Staaten im Durchschnitt an 30 Pfund für den Kopf. Es würden demnach New-York, Ohio, Michigan und West-Virginien, wenn man ihre grössten Leistungen annimmt, jährlich so viel Salz erzeugen können, als für den Verbrauch einer Bevölkerung von mehr als 350 Millionen Seelen, d. i. des Achtfachen der jetzigen Einwohnerschaft der Union ausreichen würde.

Ueber die Salzproduktion Deutschlands im letzten Jahrzehend liegen folgende amtliche Angaben vor:

	Steinsalz Ctr.	weisses Kochsalz Ctr.	Zusammen Ctr.
1860	1,023,346	5,041,576	6,064,922
1861	1,101,371	5,416,595	6,517,966
1862	1,702,658	5,606,655	7,309,313
1863	2,712,509	5,560,120	8,272,629
1864	4,093,753	5,667,613	9,761,366
1865	3,403,424	5,724,169	9,127,593
1866	4,800,459	5,619,346	10,419,805
1867	5,519,486	5,563,766	11,083,252
1868	6,377,325	5,339,031	11,716,356
1869	7,107,830	5,612,485	12,720,315

1) Berggeist 1870 Nr. 81; Dingl. Journ. CXCIX p. 75.

Im Allgemeinen ergibt sich hiernach von 1860 bis 1869 eine Zunahme der gesammten Salzproduktion um 110 Proc., wobei hauptsächlich die stärkere Förderung von Steinsalz um 594 Proc. in Betracht kommt, wogegen die Kochsalzproduktion nur unerheblich gestiegen ist. Im Jahr 1869 sind aus dem Zollverein im Ganzen 1,444,865 Ctr. Salz nach dem Auslande exportirt worden; dagegen sind 1,060,580 Ctr. Salz vom Ausland eingeführt und davon 887,945 Ctr. zum Satz von 2 Thlrn. für den Centner verzollt, während der Rest nach erfolgter Denaturation zollfrei eingelassen wurde. — Ausführliche Mittheilungen über die Salzsteuerverhältnisse des deutschen Reiches bringt Hirth<sup>1)</sup>.

Die gemeinschaftliche Einnahme an Salzsteuer im deutschen Zollverein für das Jahr 1870 betrug nach den provisorischen Abrechnungen 10,850,896 Thlr. gegen 9,900,635 Thlr. im Jahr 1869, so dass also die Mehreinnahme 450,261 Thlr. oder 4,5 Proc. beträgt. Davon sind aufgekommen

	1870	1869
im norddeutschen Bund	7,565,924 Thlr.	7,162,012 Thlr.
in Bayern . . . . .	1,540,092 "	1,532,381 "
in Württemberg . . . .	533,687 "	531,512 "
in Baden . . . . .	453,486 "	439,877 "
in Hessen (südl. Theil) .	257,707 "	234,853 "

Die Menge des im Jahr 1870 im Zollverein versteuerten inländischen Salzes betrug 5,175,909 Ctr. gegen 4,953,639 Ctr. im Jahr 1869. In den einzelnen Staaten sind versteuert worden:

	1870	1869
im norddeutschen Bund	3,783,428 Ctr.	3,584,146 Ctr.
in Bayern . . . . .	770,051 "	766,371 "
in Württemberg . . . .	266,832 "	265,756 "
in Baden . . . . .	226,743 "	219,938 "
in Hessen (südl. Theil) .	128,855 "	117,428 "

Ausserdem sind im Jahr 1870 im Ganzen ca. 812,800 Ctr. ausländisches Salz in den Zollverein eingeführt und mit 2 Thlr. pro Ctr. verzollt worden, so dass sich die Gesammtmenge des zum menschlichen Genuss verwendeten Salzes für 1870 auf 5,988,707 Ctr. oder 15,64 Pfd. pro Kopf der Bevölkerung berechnet, während sie im Jahr 1869 nur 5,791,622 Ctr. oder 15,12 Pfd. pro Kopf betragen hat. Die inländischen Salzwerke sind an der Versorgung mit 86,4 Proc., das ausländische Salz mit 13,6 Proc. theilhaftig gewesen.

Hellmann<sup>2)</sup> giebt eine eingehende Schilderung der Salinenverhältnisse Deutschlands.

#### Literatur.

C. Reinwarth, Ueber die Steinsalzaablagerung bei Stassfurt und die dortige Kalisalzindustrie, sowie über

1) Hirth, Annal. des deutschen Reiches 1871 p. 575.

2) Hellmann, Berggeist 1871 Nr. 1 p. 1; 2 p. 7; 3 p. 1.

die Bedeutung derselben für Gewerbe und Landwirthschaft. Dresden, G. Schönfeld's Verlagsbuchhandlung (C. A. Werner). 1871.

Der Verfasser, welcher schon 1838 Gelegenheit fand, sich über die Zweckmässigkeit der Niederbringung eines Bohrloches zur Aufsuchung von Steinsalz bei Stassfurt zu äussern und später in den Jahren 1868—1870 die Entwicklung der dortigen Industrie gründlich zu beobachten, theilt in dem vorliegenden Schriftchen — welchem ein im December 1870 in der Dresdener naturwissenschaftlichen Gesellschaft Isis gehaltener Vortrag zu Grunde liegt — neben aus der zahlreichen Literatur über die Stassfurter Verhältnisse bereits bekannt gewordenem die Resultate seiner eigenen Untersuchungen mit und giebt ein anschauliches Bild von dem derzeitigen Zustande der Stassfurter Industrie. Bei dem grossen Interesse, welches die Salzindustrie in technischer und commercieller Beziehung überhaupt, speciell aber für Stassfurt und namentlich die dortigen Kalisalze gewährt, dürfte diese Arbeit die verdiente Beachtung finden. Es werden in derselben zunächst die geognostischen Verhältnisse des Stassfurter Steinsalzgebirges erörtert; dann folgen Angaben über die verschiedenen Industriezweige in der Stassfurter Gegend und über den Handel mit den daraus hervorgehenden Produkten. Zuletzt geschieht des Vorkommens von Kalisalzen bei Kalucz in Ost-Galizien Erwähnung, von welchem man vorläufig eine Concurrenz für Stassfurt nicht befürchtet, und es wird die Privat-Industrie zu neuen Untersuchungen der Stassfurter Umgegend auf Kalisalze aufgemuntert.

## Salpeter.

Berthelot<sup>1)</sup> veröffentlichte eine längere Abhandlung über die Gewinnung des Salpeters in Frankreich vor dem 19. Jahrhundert. Ein *Comité scientifique de la défense de Paris*<sup>2)</sup> (bestehend aus den Herrn Berthelot, Bréguet, d'Almeida, Frémy, Jamin, Ruggieri und Schützenberger) erstattet an den Minister des Kriegs einen Bericht über die Beschaffung von Salpeter in Paris während der Belagerung.

Zur quantitativen Bestimmung der Salpetersäure und salpetersaurer Salze empfiehlt A. Wagner<sup>3)</sup> (in München) eine Methode, welche darauf beruht, dass bei Erhitzung von Salpeter etc. mit überschüssigem Chromoxyd und kohlensaurem Natron bei Ausschluss der Luft die Salpetersäure das Chromoxyd oxydirt nach der Gleichung  $\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{NO}_3 = 2 \text{CrO}_3 + \text{NO}_2$ ; es werden also 76,4 Gewichtstheile Chromoxyd durch 54 Gewichtstheile Salpetersäure zu Chromsäure oxydirt oder 1 Theil Chromoxyd durch 0,7068 Theile Salpetersäure.

Durch Herrn Dr. Georg Langbein (Oficina San Pedro, Canton Cocina, Peru) ging der Redaktion (am 13. Januar 1872) folgende Mittheilung über die Gewinnung des Chilesalpeters zu, die zugleich die früheren Angaben im Jahresbericht<sup>4)</sup> berichtigt. „Als die Hauptlager

1) Berthelot, Bull. de la soc. chim. 1870 Nov. p. 355; Monit. scientif. 1871 p. 451.

2) Bullet. de la soc. chim. 1870 Nov. p. 363; Monit. scientif. 1871 p. 455.

3) A. Wagner, Dingl. Journ. CC p. 120; Deutsche Industriezeit. 1871 p. 228; Chemic. News 1871 Nr. 601 p. 261.

4) Jahresberichte 1869 p. 246.

des sogenannten Chilesalpeters galten seit dem Beginne dieser Industrie in den peruanischen Salpeterdistricten die in den Cantonen „La Noria“, „Jungay“, „Cocina“ und „Argentina“ befindlichen Terrains, die ihren Ruf der Güte und Mächtigkeit des Caliche (des salpeterhaltigen Minerals) verdanken. In Folge dessen finden sich auf weniger denn einer Quadratmeile Bodenfläche folgende Etablissements, die sich zur Raffination des Salpeters sämmtlich der Versiedung durch Dampf, theils in offenen Kochkesseln, theils in geschlossenen Apparaten unter Dampfdruck bedienen, ihrer täglichen Produktion nach geordnet:

Oficina „La Argentina“	1200	Ctr. Salpeter per Tag.
„ „La Noria“	900	„ „ „ „
„ „San Pedro“	800	„ „ „ „
„Máquina italiana“	800	„ „ „ „
Oficina „San Antonio“	450	„ „ „ „
„ „La Peruana“	400	„ „ „ „
„ „San Carlos“	400	„ „ „ „
„ „Sacramento“	400	„ „ „ „
„ „Granadinos“	300	„ „ „ „
„ „Santa Isabel“	300	„ „ „ „
„ „La China“	200	„ „ „ „

Ausser diesen sind noch ca. 12 kleine Officinen in Betrieb, in denen die Gewinnung des Salpeters durch Versieden des Rohmaterials über freiem Feuer bewerkstelligt wird. Zur Lage dieses Complexes füge ich hinzu, dass die Distanz der, dem Hafen Iquique am nächsten gelegenen Oficina „La Noria“ 30 englische Meilen (ca. 11 spanische Leguas), die Höhe des fast im Herzen dieses Complexes belegenen Etablissements „San Pedro“ 3054,1 engl. Fuss = 931,12 Meter über dem Meeresspiegel beträgt. Sechs Leguas weiter nördlich der Noria treffen wir die unter dem Namen „Las Oficinas de la Peña“ bekannten Salpetersiedereien, in deren Terrenos sich zwar das Mineral in ziemlich grosser Menge, jedoch weniger rein, als in „La Noria“ vorfindet und auf 24 Leguas nördlicher Entfernung von letztgenanntem Platze einen anderen Officinen-Complex „Las Oficinas del Norte“, wo sich der Caliche mit wenigen Ausnahmen durch besondere Güte auszeichnet, aber sich nur spärlich vorfindet. In dem Berichte (pro 1869) wird die bei „La Noria“ vorkommende Salpetermasse auf 1300 Millionen Centner geschätzt. Ueber die Richtigkeit dieser Angabe muss ich mir einige gelinde Zweifel erlauben, da es in diesen wasserlosen Pampas, von denen die eine der andern fast gänzlich gleicht, ganz unmöglich ist, eine nur annähernd richtige Berechnung oder Taxation des im Schoosse der Erde verborgenen Materials aufzustellen, einmal, wegen der Ungleichartigkeit der Terrenos (hier — ein Stück Land mit einer 12' dicken Schicht des salpeterhaltigen Minerals und dort — auf wenige Schritte Entfernung vom ersten, gänzlichliches Aufhören desselben), andererseits wegen der Schwierigkeit, das ausgearbeitete Terrain zu übersehen und zu berechnen. — Ich wende mich jetzt zu den ca. 4 Leguas weiter südlich gelegenen Salpeter-Districten, die unter dem Namen „Nueva Soledad“ zusammengefasst und erst vor wenigen Jahren entdeckt worden sind. Obgleich bis jetzt nur eine einzige unbedeutende Oficina die Salpeterfabrikation



betreibt, so möchte ich doch diesen Districten eine grössere Zukunft prognosticiren, als denen der Noria, Cocina etc., da die Quantitäten des sich in diesen vorfindenden Materiales in keinem Vergleiche zu denen der Nueva Soledad stehen. Die sich über eine colossale Bodenfläche erstreckenden Salpeterterrains enthalten fast durchgängig eine sehr dicke Schicht des salpeterhaltigen Minerals und zwar von meistens vorzüglicher Güte, wie die vielen, an den verschiedensten Stellen ausgegrabenen, mir zur Prüfung vorliegenden Muster beweisen. — Einschalten will ich noch, dass am 28. Juli 1871 die von den Gebrüdern Montero vom Hafen Iquique nach den Salpeteretablissemments der Cantone Noria, Cocina und Argentina zu erbauende Eisenbahn vorläufig bis zur ersten Oficina „La Noria“ dem Betriebe übergeben worden ist. Die Transportkosten für den Centner Salpeter stellen sich jedoch per Bahn um nichts billiger als per Maulthier.“

„Ich schliesse meine heutigen kurzen Mittheilungen mit einigen Analysen des salpeterhaltigen Minerals, in denen nur auf die Gehalte an Natronnitrat und Chlornatrium als die beiden für die Salpeterindustrie hauptsächlichsten Factoren Rücksicht genommen ist, sowie mit einigen Resultaten über den Jodgehalt der Mutterlauge. Die in allen Salpeterdistricten sich vorfindende Caliche lässt sich seinen physicalischen Eigenschaften nach in folgende 6 Classen ordnen, von denen charakteristische Stücke folgende Zahlen für  $\text{NaO}$ ,  $\text{NO}_3$  und  $\text{NaCl}$  angaben:

	$\text{NaO}, \text{NO}_3$	$\text{NaCl}$
	Proc.	Proc.
I. Reiner gelber Caliche (hart und feinkrystallinisch) . . . . .	77,90	12,90
II. Reiner gelber Caliche (weich und porös, grosskrystall.) . . . . .	65,70	28,12
III. Gelber Caliche mit braunen Adern durchzogen (hart) . . . . .	64,73	32,02
IV. Weisses Caliche (hart und feinkrystall.) . . . . .	60,50	14,30
V. Weisses Caliche (porös und grosskrystall.) . . . . .	68,03	28,12
VI. Brauner Caliche (schmutzig, porös u. grosskrystallinisch) . . . . .	36,80	20,70

In 1 Liter Mutterlauge wurde gefunden:

Mutterlauge der Oficina „La Noria“ . . . . .	4,80 Grm. Jod.
„ „ „ „San Pedro“ . . . . .	2,75 „ „
„ „ „ „San Antonio“ . . . . .	2,30 „ „
„ „ „ „Argentina“ . . . . .	3,90 „ „
„ „ „ „Peruana“ . . . . .	4,55 „ „

„Die Jodfabrikation in „La Noria“, wo dieselbe nur allein betrieben wurde, hat jetzt gänzlich aufgehört und wird nur durch Verfasser in den Officinen des Hauses J. Gildemeister & Co. nach anderer Methode als

der von Thiercelin<sup>1)</sup> vorgeschlagenen ausgeführt, da diese das Jodnatrium, dessen Menge oftmals die des jodsauren Natrons in den Mutterlaugen übersteigt, unberücksichtigt lässt.“

### Pulver und andere explosive Präparate.

John Anderson<sup>2)</sup> (Maschinen-Inspector im königl. Arsenal zu Woolwich) hat zur Darstellung der Pulverkügelchen (*powder pellets*), welche man in England jetzt für schweres Geschütz anwendet, weil man gefunden hat, dass das Pulver in dieser Form bei gleicher Wirkung die Geschütze viel weniger angreift, als das früher benutzte „grobkörnige Püschpulver (L. G. R., *Large-grain rifle*)“, eine Maschine construiert, welche jetzt in der königl. Pulvermühle zu Waltham in Gebrauch ist. Diese Maschine besteht aus einer Drehscheibe von ca. 6 Fuss Durchmesser, welche an ihrer Peripherie gezahnt ist und von Hand durch ein Getriebe gedreht wird. Diese Scheibe enthält, um 90° von einander und resp. sich gegenüber liegend, vier runde Metallplatten von ca. 2 Zoll Dicke und 18 Zoll Durchmesser, deren jede mit 200 „Kammern“, d. h. cylindrischen Löchern

Fig. 52.

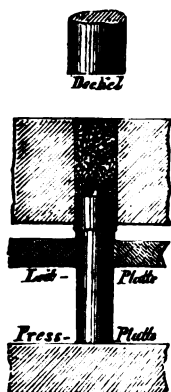


Fig. 53.

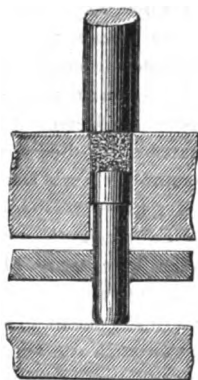
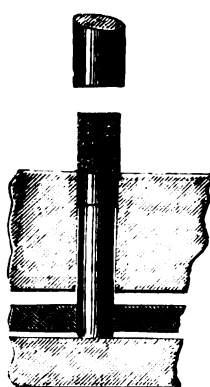


Fig. 54.



von 5/8 Zoll Durchmesser versehen ist. Diese Kammern sind mit Stempeln versehen, welche sie nach unten verschliessen und welche durch eine hydraulische Presse von unten her in sie eingetrieben werden können, und über ihnen befinden sich bewegliche Deckel (*stop covers*), welche man fest gegen die Platten andrücken kann. Mit den Kammern je zweier einander gegenüber liegender Platten wird immer gleichzeitig dieselbe Operation vollzogen. Indem die Deckel gehoben sind, und die Köpfe der Stempel sich ungefähr

1) Jahresbericht 1869 p. 221.

2) John Anderson, *The Mechanic's Magazine* 1870 Oct. p. 281; *Dingl. Journ.* CXCIX p. 48; *Polyt. Centralbl.* 1871 p. 5.

$1\frac{1}{4}$  Zoll unter der Plattenoberfläche befinden (Fig. 52), werden die Kammern mit Mehlpulver gefüllt und darauf die Platten wieder rein gekehrt. Dann werden die Deckel niedergelassen und festgestellt, so dass sie die Kammern oben verschliessen, und hiernach die Stempel in die Kammern hinein getrieben, wodurch die vorher  $1\frac{1}{4}$  Zoll hohen Pulverschichten auf  $\frac{5}{8}$  Zoll zusammengedrückt werden (Fig. 53). Nachdem dies geschehen ist, hebt man die Deckel wieder in die Höhe und presst dann die Stempel weiter aufwärts bis zur Oberfläche der Platten, wobei sie die nun entstandenen Pulverkügelchen aus den Kammern heraus drücken, so dass dieselben dann freiliegen (Fig. 54). Man lässt die Drehscheibe darauf eine Viertel-Umdrehung machen und kehrt dann die Pulverkügelchen von den beiden Kammerplatten ab, während die beschriebene Operation nun bei den beiden anderen Kammer-Systemen ausgeführt wird. Die Pressung beträgt 1025 Pfd. pro Quadratzoll oder mit Rücksicht auf die Reibung etwa 1000 Pfd. Die Maschine wird von drei Mann bedient. Die so erzeugten Pulverkügelchen sind sauber gestaltet, sehr hart und ohne die geringste Neigung zum Zerbröckeln. Nach der Ansicht des Verf. dieser Mittheilung sind sie in Bezug auf die Gleichförmigkeit in der Grösse und den Effect bei ihrem Abbrennen im Geschütz, so wie in andern wichtigen Beziehungen jedem grobkörnigen Pulver, jedem sogenannten Kieselpulver und Kügelchenpulver, welche bisher als Ladung für schweres Geschütz probirt wurden, überlegen.

Die „*Patent Safety Gun-Cotton Factory*“ (früher Prentice u. Comp. in Stowmarket, Suffolk) hat auf der internationalen Ausstellung in London Proben von comprimirter Schiessbaumwolle ausgestellt, welche nach Fr. A. Abel's Verfahren <sup>1)</sup> dargestellt ist. Derselbe hat sein Verfahren folgendermaassen beschrieben <sup>2)</sup>: Das Material für die Fabrikation dieser Schiessbaumwolle ist nicht gewöhnliche Baumwolle, wie bei Schönbein's ursprünglichem Verfahren, noch zu lockeren Fäden versponnene langhaarige Baumwolle, wie man sie bei von Lenk's Fabrikationssysteme anwendet <sup>3)</sup>. Jede Art von Baumwoll-Abfall, z. B. der sogenannte Maschinen-Abfall (*machinery waste*), kann verwendet werden, sofern er ganz rein und von lockerer Beschaffenheit ist, so dass die Säure ihn leicht durchdringen kann. Der Process der Umwandlung der Baumwolle in die am meisten explosive Form von Schiessbaumwolle oder Trinitrocellulose ist von dem im Jahre 1846 zuerst angewendeten im Princip nicht verschieden. Die vorher sehr sorgfältig getrocknete Baumwolle wird, in kleinen Quantitäten auf einmal, in eine vollkommen kalte Mischung von 1 Th. Salpetersäure (von 1,5 spec. Gew.) und 3 Th. Schwefelsäure (von 1,85 spec. Gew.) eingetaucht und dann 24 Stunden lang mit ungefähr ihrem zehnfachen Gewicht der gemischten Säuren in Be-

1) Vergl. Jahresbericht 1867 p. 324 u. 326.

2) Chemic. News 1871 Nr. 617 p. 141; Polyt. Centralbl. 1871 p. 1375; Chem. Centralbl. 1871 p. 764.

3) Abel's Verfahren der Darstellung der Schiessbaumwolle ist auch von R. Gerstl (Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1871 p. 271; Deutsche Industriezeit. 1871 p. 495) beschrieben worden.

rührung gelassen, damit ihre Umwandlung möglichst vollständig stattfindet. Die Gefässe, welche die Baumwolle und die Säuren enthalten, werden verschlossen und möglichst kühl erhalten, und wenn der geeignete Zeitraum verflossen ist, bringt man den Inhalt derselben in einen Centrifugalapparat, durch welchen die Schiessbaumwolle von dem grössten Theile der überschüssigen Säure getrennt wird. Man taucht dieselbe dann mit Hülfe einfacher mechanischer Vorrichtungen, und in sehr kleinen Quantitäten auf einmal, in ein grosses Volum Wasser. Man bezweckt dabei, die in der Schiessbaumwolle zurückgebliebene Säure so rasch mit Wasser zu verdünnen, dass eine Erhitzung und durch dieselbe veranlasste heftige oxydirende Wirkung der Salpetersäure auf die Schiessbaumwolle — eine Wirkung, welche selbst bei der kürzesten Dauer einen nachtheiligen Einfluss auf die Qualität und vielleicht auch auf die Haltbarkeit des Produktes ausüben würde — vermieden wird. Die Einführung dieser Vorsichtsmaassregel und die lange fortgesetzte Digestion der Schiessbaumwolle mit einem beträchtlichen Ueberschuss von Säuren bilden die hervorragenden Verbesserungen, welche v. Lenk an dem Schönbein'schen Processe angebracht hat.

Nach dieser vorläufigen Waschung wird die Schiessbaumwolle im Centrifugalapparat ausgeschleudert und dann zweimal in einem grossen Volum Wasser gewaschen und jedesmal wieder ausgeschleudert. Man bearbeitet sie darauf in einem Holländer (*rag engine*) von derselben Art, wie man ihn zur Darstellung des Papierzeuges benutzt, und versetzt sie dadurch in den Zustand feiner Zertheilung, welcher für die nachherige Umwandlung in eine homogene comprimerte Masse nothwendig ist. Dabei findet zugleich eine sehr gründliche Reinigung statt, welche bei der nächsten Operation fortgesetzt wird. Diese besteht in der Behandlung in einer „*poaching*“-Maschine, in welcher die Schiessbaumwolle in einem sehr grossen Volum etwas warmen Wassers, welches man von Zeit zu Zeit erneuert, umher geschlagen wird. Diese letzte Waschoperation wird ununterbrochen fortgesetzt, bis die Schiessbaumwolle eine sehr strenge Probe auf ihre Reinheit genügend bestanden hat, und dauert im Allgemeinen ungefähr 48 Stunden. Diese Methode des Waschens bildet einen der grössten Vorzüge des jetzigen Fabrikationssystemes. Das Haupthinderniss der vollständigen Reinigung der Schiessbaumwolle bestand früher in dem hartnäckigen Zurückbleiben von Unreinigkeiten innerhalb der hohlen Fasern. v. Lenk schrieb zur Entfernung derselben wochenlanges Waschen in fliessendem Wasser und darauf folgendes Kochen mit sehr verdünntem Alkali vor. Aber durch die Bearbeitung in den beiden erwähnten Maschinen wird die Capillarwirkung der Faser sehr verringert, und das Waschen findet bei dieser Manier so eindringend statt, dass das Material an der Aussenseite entschieden in drei Tagen vollständiger und gleichmässiger gereinigt wird, als früher durch Processe, welche sechs bis acht Wochen in Anspruch nahmen. Nach Beendigung des Waschprocesses wird die breiartige Schiessbaumwolle durch Anwendung von Formen und nachheriges Pressen in einer hydraulischen Presse in compacte Stücke von cylindrischer oder anderer Form und ungefähr der Dichte des Wassers umgewandelt, deren Dimensionen je nach den speciellen Anwendungen bestimmt sind.

sind, verschieden sind. Während der ganzen Fabrikation ist die Schiessbaumwolle nass, also absolut unentzündbar. Nach der Compression wird das fertige Material auf heissen Platten, zu denen die Luft an den Seiten freien Zutritt hat, getrocknet und dann zur Aufbewahrung oder Versendung in leichte hölzerne Kisten verpackt.

Die in der beschriebenen Weise dargestellte comprimirt Schiessbaumwolle hat vor den früher fabricirten Formen dieses explosiven Körpers verschiedene Vorzüge in Bezug auf Dichtigkeit, Gleichmässigkeit, Haltbarkeit und Sicherheit. Sie muss sehr fest eingeschlossen sein, damit ihre explosive Kraft durch die gewöhnlichen Arten des Erhitzens mittelst einer Flamme oder eines anderen heissen Körpers entwickelt werde; wird sie in offener Luft, oder in die gewöhnliche Verpackung eingeschlossen, entzündet, so blitzt sie nicht mit explosiver Heftigkeit in eine Flamme auf, wie die Schiessbaumwolle in Form von Wolle oder Garn, sondern brennt einfach. Sie kann jedoch in freier Luft mit grosser Heftigkeit explodiren und dabei die kräftigste zerstörende Wirkung ausüben, wenn sie durch die Wirkung einer Detonation, wie sie durch die Explosion einer kleinen Quantität fest eingeschlossenen Knallquecksilbers entsteht, entzündet wird. In dieser Hinsicht gleicht sie dem Nitroglycerin, und diese Eigenschaft macht sie offenbar zu vielen wichtigen Operationen des Militärwesens, des Bergbaues und des Ingenieurwesens anwendbar. Wenn die Schiessbaumwolle sich nicht in der stark comprimirt Form befindet, in welcher sie jetzt dargestellt wird, ist sie einer Explosion nicht fähig, sofern sie nicht sehr fest eingeschlossen ist. Die Fabrik der *Patent Safety Company* versendet wöchentlich 8 — 10 Tonnen comprimirt Schiessbaumwolle. Die britische Regierung lässt auch Fabriken zur ausgedehnten Fabrikation dieses Artikels einrichten, welcher für verschiedene militärische Zwecke in den Dienst eingeführt worden ist und auch als explosives Agens für submarine Sprengungen [Torpedos<sup>1)</sup>] benutzt werden soll.

Bei Versuchen, die Schiessbaumwolle durch den elektrischen Funken zu entzünden, glaubte Bleekrode<sup>2)</sup> die Explosion dadurch beschleunigen zu können, dass er die Schiessbaumwolle mit einer leicht entzündlichen Flüssigkeit benetzte, z. B. mit Schwefelkohlenstoff. Aber es fing nur die letztere Substanz Feuer, während die Schiessbaumwolle nicht explodirte, sondern inmitten der brennenden Flüssigkeit den Anblick einer kleinen, langsam schmelzenden Schneemasse bot. Dieser Versuch wurde öfters wiederholt und die Schiessbaumwolle ausser mit Schwefelkohlenstoff auch mit Aether, Benzin oder Alkohol befeuchtet. In allen Fällen, wie man

1) Die Torpedos werden in Woolwich in drei Klassen fabricirt, nämlich:

1. Klasse mit 500 Pfd. Schiessbaumwolle geladen	
2. " " 250 " "	" "
3. " " 100 " "	" "

Das Pfund comprimirt Schiessbaumwolle kommt gegenwärtig (1872) auf 2 Schill. zu stehen. D. Red.

2) Bleekrode, Phil. Magazine 1871 January p. 162; Dingl. Journ. CC p. 338; Naturforscher 1871 Nr. 20; Polyt. Centralbl. 1871 p. 923; Polyt. Notabl. 1871 p. 155; Chem. Centralbl. 1871 p. 225; Deutsche Industriezeit. 1871 p. 326.

auch die Masse entzünden mochte, war das Resultat dasselbe; es liessen sich ohne Gefahr selbst grosse Massen Schiessbaumwolle anwenden. Diese Wirkung kann nach dem „Naturforscher“ nicht der Gegenwart von Wasser zugeschrieben werden, denn man kann Schwefelkohlenstoff oder Benzin anwenden, die keine Spur von Wasser enthalten. Vielmehr liegt die Erklärung dieses eigenthümlichen Verhaltens der so leicht explodirbaren Substanz in den von A bel (in Woolwich) ermittelten Thatsachen über die Verbrennung der Schiessbaumwolle. A bel hatte nämlich gefunden, dass, wenn die Gase, welche bei der ersten Einwirkung der Wärme auf Schiessbaumwolle sich entwickeln, selbst für eine sehr kurze Zeit verhindert sind, vollständig das entzündete Ende der Schiessbaumwolle einzuhüllen, die Entzündung derselben nicht weiter stattfinden kann. Und da es die bei ihrer Verbrennung entstehende verhältnissmässig hohe Temperatur ist, welche die schnelle und vollständigere Verbrennung der Schiessbaumwolle veranlasst, so macht das momentane Verlöschen der Gase und die fortwährende Entziehung von Wärme, wenn die Gase von dem Orte des Brennens entweichen, es unmöglich, dass die Schiessbaumwolle anders als unvollkommen und langsam verbrenne, wobei sie eine ähnliche Umwandlung erleidet wie bei der Destillation. Das Schiesspulver verhält sich in dieser Beziehung, wie A bel gefunden, anders. Wenn z. B. 14 Gran Schiesspulver in einem Raume sich befinden, in dem der Luftdruck 0,65“ Quecksilber beträgt, und wenn ein rothglühender Metalldraht mit ihm in Berührung kommt, dann entwickelt es Anfangs Schwefeldämpfe und erst nach 3 Minuten entzündet es sich. Dasselbe ist der Fall, wenn man Pulver mit Schwefelkohlenstoff anfeuchtet; während dieser brennt, explodirt das Pulver nicht, sondern erst etwas später. Man kann die hier beschriebene Eigenschaft der Schiessbaumwolle zur Sicherung derselben gegen Feuergefahr verwerthen, indem man sie mit einer Schicht von Schwefelkohlenstoff oder Benzin bedeckt, die man, wenn man die Schiessbaumwolle braucht, abdunsten kann.

Schiessbaumwolle wird jetzt in England im Betrage von ungefähr 100 Tonnen (à 20 Ctr.) jährlich hergestellt<sup>1)</sup>. Die Baumwollfaser wird zunächst ähnlich wie bei der Papierfabrikation in Holländern zerrissen, dann mit dem Säuregemisch behandelt, hierauf unter einem Drucke von 18 Tonnen per Quadratzoll in Scheiben von  $\frac{7}{8}$  bis 7 Zoll Durchmesser und  $\frac{1}{2}$  bis 2 Zoll Dicke gepresst und dann getrocknet.

P. Champion<sup>2)</sup> stellte über die Fabrikation und die Eigenschaften des Nitroglycerins Versuche an, die zu nachstehenden Resultaten führten. Da zur vollständigen Einwirkung des Salpeter-Schwefelsäure-Gemisches auf das Glycerin wenige Secunden genügen, so kommt es vor Allem darauf an, die Mischung möglichst rasch auszuführen und dann die Masse ebenso schnell in kaltes Wasser einzurühren, um alle Erhitzung zu vermeiden. Der Verf. hat einen Apparat construiert, welcher dies auszu-

1) Blätter für Gewerbe, Technik und Industrie 1871 p. 324.

2) P. Champion, Compt. rend. LXXIII p. 42; Zeitschrift f. Chemie 1871 VII p. 350; Chem. Centralbl. 1871 p. 557; Polyt. Centralbl. 1871 p. 1827.

führen gestattet. Derselbe besteht aus einem um eine horizontale Axe drehbaren Recipienten, in welchem man die Mischung der Flüssigkeiten durch einen eingeblasenen Luftstrom bewirkt; oberhalb desselben ist ein anderes, rasch umzukehrendes Gefäss aufgestellt, in welchem das Glycerin abgemessen wird. Unterhalb des ganzen Apparates befindet sich ein grösseres Reservoir mit einer Rührvorrichtung, in welchem das Waschwasser enthalten ist. Das beste Verhältniss der anzuwendenden Substanzen ist: 380 Th. Glycerin von 31°, 1000 Th. rauchende Salpetersäure von 50° und 2000 Th. Schwefelsäure. Die Ausbeute ist 760 Th. Nitroglycerin, also 200 Proc. Wenn man mit kleineren Mengen arbeitet, kann man nach *Champion* folgendermassen verfahren: Man bringt das Säuregemisch in ein geräumiges Glas und giesst die nöthige Menge Glycerin vorsichtig an der inneren Wand des Glases nach, so dass dasselbe sich ruhig oberhalb der Säuren ausbreitet. In diesem Zustande findet keine Reaction statt. Wenn man durch genaues Tariren die richtige Menge im Glase hat, rührt man sehr rasch um und schüttet schnell viel Wasser zu, welches ebenfalls schon vorher in Agitation versetzt worden ist, damit nicht durch die Mischung der Schwefelsäure mit Wasser an einzelnen Stellen eine zu starke Erhitzung eintritt. Die käufliche Salpetersäure hat etwa 48°. Um sie auf 50° zu bringen, fügt man ein gleiches Gewicht Schwefelsäure hinzu, destillirt und sammelt nur die erste Hälfte des Destillats. Eine Beimengung von Untersalpetersäure entfernt man durch abermalige Destillation mit Mangansuperoxyd oder besser durch einen bei 70° hindurchgeleiteten Strom von Luft oder Kohlensäure. Das käufliche Glycerin hat etwa 28°. Wenn man es concentriren will, und die Verdampfung ist rasch, so bräunt es sich; erhitzt man es aber vorsichtig im Oelbade, so kann man es mehrere Stunden auf 185° erhitzen, ohne dass die Farbe sich ändert.

Das auf die obige Weise erhaltene Nitroglycerin erscheint als eine ölige, weissliche, sehr saure Flüssigkeit. Um es zur Dynamitfabrikation zu brauchen, muss man es vollständig entsäuern und trocknen. Man wäscht es daher zuerst mit viel Wasser, zuletzt unter Anwendung von Natron-Bicarbonat oder Soda, da die letzten Spuren von Säure sich durch Wasser nicht entfernen lassen. Austrocknen kann man es mittelst krystallisirten Chlorkalciums oder im Vacuum über Schwefelsäure. Wenn man es übrigens mehrere Wochen ruhig stehen lässt, so steigen die Wassertröpfchen von selbst an die Oberfläche, und die Flüssigkeit wird klar. Bei der Darstellung im Grossen erhitzt man es im Wasserbade auf 30—40°. Ein Wassergehalt im Nitroglycerin vermindert sehr dessen Explosionsfähigkeit und bewirkt ausserdem, dass die zur Dynamitfabrikation nöthigen aufsaugenden Substanzen (Kieselerde) weit weniger davon aufnehmen.

Das reine Nitroglycerin ist eine ölige, farblose, geruchlose Flüssigkeit von Anfangs süsslichem, dann gelinde brennendem Geschmacke; spec. Gew. 1,60. Es ist unlöslich in Wasser, mit Aether und Methylalkohol in jedem Verhältnisse mischbar, in kaltem Alkohol sehr wenig, bei 50° reichlich löslich; es verflüchtigt sich über 100° leicht, ohne Zersetzung zu erleiden; die Spannung seines Dampfes im luftleeren Raume beträgt bei 50° 5 Millim.

bei 87° 27 Millim.-und bei 100° 30 Millim. Im reinen Zustande zersetzt es sich nicht freiwillig; bei — 15° wird es dickflüssig, ohne zu erstarren; bei — 2° aber krystallisirt es nach längerer Zeit. Es wird in der Kälte von rauchender Salpetersäure, 66grädiger Schwefelsäure und dem Gemische beider Säuren, welches zu seiner Fabrikation dient, gelöst und zersetzt, und aus diesem Umstande erklärt es sich, dass die wirkliche Ausbeute von 200 Proc. hinter der theoretischen von 246 Proc. zurückbleibt. Durch Königswasser wird es rasch gelöst und verändert, ebenso von gewöhnlicher Salpetersäure bei 50°; mit einer concentrirten Sodalösung färbt es sich gelb unter Bildung von Nitrat, welche Wirkung durch Erhitzen beschleunigt wird. Mehrere Chemiker geben an, dass das Nitroglycerin bei einer Temperatur von 180° detonirt. Der Verf. hat mit Hülfe eines besonders construirten Apparates die Substanz verschieden hoch erhitzt und dabei Folgendes beobachtet:

- bei 185° siedend, unter Entwicklung gelber Dämpfe,
- „ 194° langsame Verflüchtigung,
- „ 200° rasche Verflüchtigung,
- „ 217° heftiges Verbrennen,
- „ 218° lebhaftes Verbrennen,
- „ 241° Detonation (schwierig),
- „ 257° heftige Detonation,
- „ 267° schwächere Detonation,
- „ 287° schwache Detonation mit Flamme.

Bei Rothglühhitze geht das Nitroglycerin in den sphäroidalen Zustand über und verflüchtigt sich ohne Detonation. Durch Stossen detonirt es bekanntlich mit grosser Heftigkeit. Der elektrische Funke bringt keine Wirkung hervor.

Ch. Girard, A. Millot und G. Vogt<sup>1)</sup> liefern eine ausführliche Schilderung der Fabrikation des Nitroglycerins und der Dynamite. Die Abhandlung, während der Belagerung in Paris und *ad hoc* geschrieben, enthält nur Bekanntes, mit Ausnahme des Umstandes, dass Dynamit in Ermangelung von Kieselguhr auch mit Tripel, Kaolin, Thonerde und besonders mit Zucker dargestellt werden kann. Letzterer gestattet, wenn man will, das Nitroglycerin zu trennen, indem man zu dem Gemenge Wasser bringt.

In Folge der neuerdings wiederholt vorgekommenen Explosionen von Fabrikanlagen zur Herstellung von Nitroglycerin<sup>2)</sup> hat die preussische Regierung von der k. technischen Deputation für Gewerbe ein Gutachten über die im sicherheitspolizeilichen Interesse bei Anlagen und Concessionirung derartiger Fabriken zu beachtenden Gesichtspunkte und über die Mittel zur Verminderung der Gefahr bei Explosionen eingefordert. Nach

1) Ch. Girard, A. Millot u. G. Vogt, *Monit. scient.* 1871 p. 58; *Bullet. de la soc. chim.* 1871, Janvier, Février, Mars p. 149; *Chemic. News* 1871 Nr. 590 p. 131.

2) *Vierteljahrsschrift der Naturforschenden Gesellschaft in Zürich*, 219.



diesem Gutachten hält die technische Deputation die Aufstellung von bestimmten Vorschriften für verfrüht, weil der betreffende Industriezweig erst in der Entwicklung begriffen sei und man seine Ausdehnung und Erweiterung noch nicht übersehen könne. Jedoch wird dringend empfohlen, bei Anlagen solcher Fabriken womöglich die Lage auf einer Anhöhe und hinter Wäldern zu wählen, die einzelnen Gebäude von einander entfernt aufzuführen, aus leichter Holzwand, ohne Dielen und ohne irgend welches Mauerwerk, die Gebäude bis zur Höhe des oberen Randes des Daches mit einem Erdwall zu umgeben, Heizung und Beleuchtung nur von Aussen, letztere hinter Fensterscheiben anzubringen und die Geräthe nur aus Holz oder Guttapercha anzufertigen.

Das Coloniapulver<sup>1)</sup> ist ein in neuerer Zeit von Gebr. Wasserfuhr & Co. zu Köln in den Handel gebrachtes Sprengmittel für den Bergbau, das als sehr geeignet empfohlen wird. Die Bereitung dieses Pulvers ist nicht näher bekannt; es besteht der Hauptsache nach aus Nitroglycerin, von welchem etwa 30—35 Proc. durch ein in seiner Zusammensetzung von gewöhnlichem Sprengpulver etwas verschiedenes Schiesspulver aufgesaugt sind, und erfordert wie alle übrigen Nitroglycerinpräparate eine künstliche, etwas kräftige Zündung, um zur Explosion gebracht zu werden. Umfassende Sprengversuche beim Bergbau mit dem Coloniapulver liegen bis jetzt noch nicht vor, doch sind deren einige auf mehreren Bergwerken in den Revieren Hamm und Daaden des Oberbergamtsbezirkes Bonn angestellt worden. Diese Versuche haben ergeben, dass die Wirksamkeit dieses neuen Sprengmittels fünf- bis sechsmal stärker als jene des gewöhnlichen Pulvers sein, aber der Wirksamkeit des Dynamit, welche dabei als sechs- bis siebenmal stärker wie jene des Pulvers angegeben wird, nachstehen soll. Es wird ferner dabei hervorgehoben, dass bei einigen Versuchen die Schüsse ohne Explosion ausbrannten, was seinen Grund darin habe, dass die Zündkapseln der erforderlichen Stärke entbehrten; bei Beschaffung stärkerer Zündkapseln als solche das Dynamit erheische, werde der Vortheil gegen letztere, welcher in dem billigeren Preise des Coloniapulvers (12 Sgr. pro Pfd.) liege, aufgewogen, und sei daher das Dynamit vorzuziehen. Auch bei Verwendung in nassen Arbeiten bewährte sich das Coloniapulver vortheilhafter als gewöhnliches Pulver, doch sind die Versuche in zu geringem Umfange ausgeführt worden, um über die Vortheile oder Nachtheile des Coloniapulvers ein entscheidendes Urtheil auf die dabei erlangten Resultate gründen zu können.

Der Dynamit und seine Verwendung bei der Belagerung von Paris ist in mehreren Abhandlungen besprochen, so in Engineering<sup>2)</sup>, von Champion<sup>3)</sup>, im *Bulletin de la société d'encouragement*<sup>4)</sup> etc. etc.

1) Deutsche Industriezeit. 1871 p. 58.

2) Engineering 1871 Mai p. 333; Dingl. Journ. CCI p. 34.

3) Champion, Compt. rend. LXXII p. 770; Monit. scientif. 1871 p. 91, 190; Chemic. News 1871 Nr. 609 p. 45.

4) Bullet. de la société d'encouragement 1870 Septbr. et Octobre p. 520—525.

P. Guyot<sup>1)</sup> theilt eine Beobachtung über den Dynamit mit. Derselbe wird in Form von Patronen in den Handel gebracht, deren Hülle aus grauem Papier besteht, und mehrere solcher Patronen, deren Durchschnittsgewicht 71 Grm ist, werden in Kisten von 25—30 Kilogr. verpackt. Der Verf. beobachtete, dass nach einiger Zeit aus den Patronen das Nitroglycerin in das Papier filtrirte und nach längerer Zeit nur noch die unwirksame Substanz, welche mit dem Nitroglycerin getränkt war, zurückblieb. Er weist darauf hin, dass dies eine Ursache schwerer Unglücksfälle werden könne, und dass deshalb auch die gebräuchliche Prüfung des Dynamits (Ausziehen des Nitroglycerins mit Alkohol) je nach der Aufbewahrung der Patronen sehr verschiedenartige Resultate geben könne. P. Guyot<sup>2)</sup> berichtet ferner über ein neues flüssiges Feuer [*nouveau feu lorrain*<sup>3)</sup>]. Man schüttelt Brom mit überschüssigen Schwefelblumen und filtrirt durch Asbest; die erhaltene Flüssigkeit, bestehend aus Bromschwefel, erhitzt sich mit Ammoniak stark unter Ausstossen von dicken weissen Dämpfen. Der Bromschwefel verhält sich demnach ähnlich wie der Chlorschwefel, nur tritt die Wirkung nicht sogleich ein, wie bei letzterem, was für den Experimentator weniger gefährlich ist. In Schwefelkohlenstoff löst sich der Bromschwefel vollständig auf, und die Lösung erhitzt sich mit Ammoniak ebenfalls; giebt man überdies ein Stück Phosphor in die Schwefelkohlenstofflösung, so tritt nach Zusatz von Ammoniak bald Entzündung ein. Man kann die Lösung des Bromschwefels und des Phosphors in Schwefelkohlenstoff ungefährdet in verschlossenen Flaschen aufbewahren; ohne Ammoniak entzündet sich dieselbe nur, wenn man sie auf eine brennbare Unterlage, z. B. Papier, dünn ausgiesst.

Die Uebelstände beim Erdbohren, welche dadurch hervorgerufen werden, dass man auf feste Gesteine (Geschiebe etc.) oder Conglomerate stösst, lassen sich nach den zu Gjiddesdal in Schweden durch den Wasserbauinspector B. Paulsen<sup>4)</sup> gemachten Erfahrungen dadurch beseitigen, dass man die Bohrlochssole reinigt, Dynamitpatronen aufbringt und dieselben durch elektrische Zündung zum Explodiren bringt. Durch die bekannte Eigenthümlichkeit des Dynamit, seine enorme Kraft vorzugsweise nur gegen die nächste Umgebung, namentlich gegen eine feste Unterlage zu richten, findet ein Zersprengen der Feuersteinsknauern statt, während der höhere, verrohrte Theil des Bohrloches unversehrt bleibt. Eine ähnliche Nutzenanwendung des Dynamit wird in der Berg- u. hüttenm. Zeitung mitgetheilt. Beim Rammelsberger Bergbau findet nämlich eine vortheilhafte Zerkleinerung der durch Sprengarbeit gewonnenen grossen Schwefelkiesstücke dadurch statt, dass man eine Dynamitpatrone fest auf die obere Fläche eines solchen Erzstückes auflegt, mit feuchtem Letten (Thon) dicht überdeckt und mittelst des Zünders wegthut. Wird dabei das Erzstück nicht aus einander

1) P. Guyot, Compt. rend. LXXII p. 688; Chemic. News 1871 Nr. 607 p. 21; Chem. Centralbl. 1871 p. 521.

2) P. Guyot, Compt. rend. LXXII p. 685; Chem. Centralbl. 1871 p. 521; Zeitschrift für Chem. 1871 p. 351.

3) Vergl. J. 1869 p. 286.

4) Bergbau-Industriezeit.

geworfen, so ist es in seinem sehr festen Zusammenhange doch so gelockert, dass es leicht zerschlagen oder mit einer zweiten Dynamitauflage vollends gesprengt werden kann.

L. L'Hôte<sup>1)</sup> fand als Verbrennungsprodukte des Nitroglycerins 45,72 Kohlensäure, 20,36 Stickoxyd und 33,92 Stickstoff (wo ist der Wasserstoff geblieben? D. Red.).

Am 15. Februar 1871 fand auf dem Szaloczer Eisenwerke (Ungarn) eine Explosion von Dynamit statt<sup>2)</sup>. Der Dynamit war aus der Prager Fabrik bezogen; der in dieser Fabrik verwendete Kieselgubr soll das Nitroglycerin nicht hinreichend binden.

v. Gorup-Besanez<sup>3)</sup> (in Erlangen) theilt zur Warnung einen Fall mit, in welchem durch rasches Erhitzen von etwa 10 Tropfen Nitroglycerin in einem kleinen eisernen Kessel eine furchtbare Explosion erfolgte. (Möchte wol mehr gewesen sein, als 10 Tropfen! D. Red.) Während sich Nitroglycerin von einer mässig heissen Platte ruhig verflüchtigt und auf einer rothglühenden Platte geräuschlos abbrennt, veranlasst es Explosionen, wenn die Platte nicht rothglühend, doch so heiss ist, dass es sofort in's Kochen kommt.

Als Sprengmittel für artesische Brunnen ist der Dynamit in Vorschlag gebracht worden<sup>4)</sup>. Zum Sprengen der eisernen Geschütze auf dem Mont Valérien<sup>5)</sup> wurde mit grossem Erfolge Litho-fracteur<sup>6)</sup> angewendet.

Die Versuche mit Pikratpulver sind neuerdings von Abel (dem Chemiker des englischen Kriegsdepartements) wieder aufgenommen worden. Derselbe verwendete ein Gemisch von pikrinsaurem Ammoniak und Salpeter in verschiedenen Verhältnissen, das er Pikrinpulver (*picric powder*) nennt. Während dieses Pulver, frei entzündet, nur langsam abbrennt, explodirt es, wenn es in beschränktem Raume eingeschlossen ist, z. B. als Bombenfüllung, sehr heftig und wirkt dabei zwar weniger zerstörend als Dynamit oder Schiessbaumwolle, aber doch mehr als gewöhnliches Schiesspulver.

Ueber die Stärke der Wirkung des Pulvers und der explosiven Substanzen überhaupt, hat Berthelot<sup>7)</sup> eine höchst beachtenswerthe Abhandlung veröffentlicht, die wir *in extenso* mittheilen. Zur Ermit-

1) L. L'Hôte, Compt. rend. LXXIII p. 1013; Monit. scientif. 1871 p. 834; Dingl. Journ. CCII p. 540; Chem. Centralbl. 1871 p. 710.

2) Vgl. Berg- u. hüttenm. Zeit. 1871 p. 128; Polyt. Centralbl. 1871 p. 588.

3) v. Gorup-Besanez, Ann. d. Chem. u. Pharm. CLVII p. 289; Chemic. News 1871 Nr. 596 p. 214; Dingl. Journ. CC p. 321; Polyt. Centralbl. 1871 p. 588; Polyt. Notizbl. 1871 p. 205; Berg- u. hüttenm. Zeit. 1871 p. 212; Chem. Centralbl. 1871 p. 259.

4) Dagbladet vom 7. Januar 1871; Techn. Blätter 1871 p. 56; Dingl. Journ. CC p. 77; Bayer. Industrie- und Gewerbebl. 1871 p. 188; Polyt. Centralbl. 1871 p. 655; Polyt. Notizbl. 1871 p. 153; Württemb. Gewerbebl. 1871 p. 283.

5) Dingl. Journ. CXCIX p. 429.

6) Jahresbericht 1870 p. 222.

7) Berthelot, Ann. de chim. (4) XXIII p. 223—270; Monit. scientif. 1871 p. 40, 90, 591; Compt. rend. LXXII p. 165; Chemic. News 1871 Nr. 590 p. 131.

telung der Kraft einer explosiven Substanz sind folgende vier Factoren erforderlich, nämlich a) die chemische Zusammensetzung der Substanz, b) die Zusammensetzung der Produkte der Explosion, c) die Quantität der bei der Reaktion entwickelten Wärme, d) das Volumen der gebildeten Gase.

Die chemische Zusammensetzung der explosiven Substanz ist im Voraus gegeben. Bald besteht diese Substanz aus einem Gemenge von Körpern, die auf einander eine reciproke Wirkung ausüben, wie es bei dem Kriegs- und Jagdpulver der Fall ist; bald hat man es mit einer bestimmten chemischen Verbindung, die sich durch eine Art innerlicher Verbrennung plötzlich umzuwandeln im Stande ist, zu thun. Körper der letzteren Art sind der Chlorstickstoff, die Schiessbaumwolle und das Nitroglycerin.

Die Zusammensetzung der Explosionsprodukte lässt sich in allen Fällen voraussehen, in welchen die explosive Substanz Sauerstoff in hinreichender Menge enthält, um constante Produkte einer vollständigen Oxydation zu bilden. Genügt jedoch die Menge des vorhandenen Sauerstoffs nicht, so variiert die Natur der Produkte je nach dem Drucke, der entwickelten Temperatur, der geleisteten mechanischen Arbeit u. s. w. Sie lässt sich mit Sicherheit nicht voraussehen und muss demnach für jede Bedingung der Reaktion durch specielle Analysen ermittelt werden. Für die meisten der explosiven Substanzen ist diese Frage eine noch wenig aufgeklärte. Bis neue Untersuchungen angestellt werden, hat der Verf. die Ergebnisse adoptirt, die ihm am einfachsten erschienen und mit früheren Versuchen in Einklang standen.

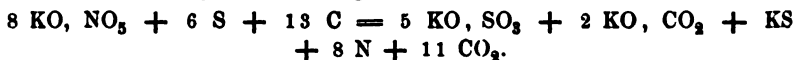
Die entwickelte Wärmemenge kann durch den Versuch bestimmt, sie kann aber auch berechnet werden, sobald die Reaktion genau bekannt ist. Mit dem Volumen der Gase (reducirt auf  $0^0$  und 760 Millim.) verhält es sich ebenso. Kennt man genau die Temperatur dieser Gase im Momente der Explosion und das auf sie anwendbare Gesetz des Druckes der Temperaturen entsprechend, so lässt sich durch den Calcül der hervorgebrachte Druck deduciren, sobald die explosive Substanz in einem constanten Raum verbrennt, und folglich auch den Druck in einem Raume mit variabler Capacität, wie es der Fall ist in dem Geschütz und in dem Rohr eines Gewehrs. Die Berechnung wäre leicht, wenn die Gase sich nach dem Mariotte'schen und Gay-Lussac'schen Gesetze richteten und ihre specifische Wärme eine constante wäre. Leider verlieren die genannten Gesetze ihre Bedeutung bei dem Stadium von Gasen, die einem Druck von tausenden von Atmosphären ausgesetzt sind, wie es der Fall ist bei den bei der Explosion des Pulvers sich bildenden. Ausserdem sind auch die specifischen Wärmen solcher Gase unbekannt und variiren höchst wahrscheinlich je nach der Temperatur und dem Drucke. Nichtsdestoweniger muss man in der Praxis oft den durch die verschiedenen explosiven Substanzen hervorgebrachten Druck schätzen. Zu diesem Behufe adoptirt der Verf., um die verschiedenen Drucke vergleichen zu können, die sich aus dem nämlichen Gewichte der explosiven Substanz in einem Raume von gleicher Capacität abbrennend, bilden, das Produkt aus dem (corrigirten) Volumen der Gase und der entwickelten Wärme. Dieses Produkt misst allerdings nur genau den anfänglichen Druck, jedoch ist es mittelst zweier charakteristischer und durch das Experiment bestimmbarer

Factoren erhalten. Der Dissociation ist bei den Reaktionen der explosiven Substanzen unter allen Umständen Rechnung zu tragen. Der zersetzende Einfluss der Temperatur kann möglicherweise durch den umgekehrten Einfluss des Druckes compensirt werden. Die Dissociationserscheinungen machen indessen ihren Einfluss nicht nur auf den Maximizeffect geltend, den das Pulver zu äussern vermag, nein, sie interveniren auch während der ersten Periode des Eingeschlossenseins der Gase. In dem Maasse als die Pulvergase sich ausdehnen und auf das Projectil wirken, vermindert sich ihre Temperatur; in Folge dessen treten die Elemente zu complicirteren Verbindungen zusammen und es findet neue Wärmeentwicklung statt. Der thatsächlich ausgeübte Druck ist daher immer grösser als derjenige Druck, der nach der im Momente der Maximaltemperatur entwickelten Wärme berechnet werden kann, geringer aber als der nach den Angaben des Calorimeters berechnete Druck. Die Wärmemenge und folglich auch das Maximum der Arbeit, die das Pulver bei der Verbrennung in einer constanten Capacität zu entwickeln vermag, lassen sich unabhängig von den Dissociationserscheinungen berechnen, vorausgesetzt, dass der Endzustand der Temperatur und die Verbindung der Elemente genau bekannt sind.

Die Wärme bei der Bildung von

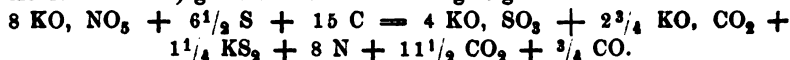
salpetersaurem Kali (festem) = 129500 Calorien  
 „ Natron (festem) = 122000 „

1) Jagdpulver. Die Zusammensetzung des gewöhnlichen Schiesspulvers schwankt innerhalb sehr enger Grenzen. In der Regel unterscheidet man Jagdpulver, Kriegspulver und Sprengpulver. Das Jagdpulver besteht aus 81,9 Kalisalpeter, 10,9 Schwefel und 7,9 reiner Kohle. Die Zersetzung lässt sich durch folgende Gleichung ausdrücken:



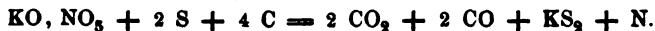
Nach dieser Gleichung, welche mit den Analysen ziemlich genau übereinstimmt, giebt 1 Kilogr. Pulver bei der Verbrennung 644000 Calorien und bildet 216 Liter permanenter Gase. Das Produkt aus diesen beiden Zahlen = 139000. In diesen Formeln ist jedoch die Verflüchtigung der Salzverbindungen vernachlässigt worden. Ist die Annahme von Rumford richtig, dass im ersten Momente alle Verbindungen gasförmig sind, so erhöht sich das Volumen auf 306 Liter.

2) Kriegspulver (aus 78,7 Salpeter, 12,85 Schwefel und 8,55 Kohle bestehend) giebt bei der Verbrennung folgende Produkte:

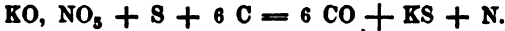


Dieser Gleichung zufolge giebt 1 Kilogr. Pulver 622500 Calorien und 225 Liter permanenter Gase. Die totale Verdampfung aller Verbindungen führt zu 314 Litern.

3) Sprengpulver (aus 65,0 Salpeter, 20 Schwefel und 15,0 Kohlenstoff) bildet nachstehende Produkte:



1 Kilogr. dieses Pulvers entwickelt 380,000 Calorien und giebt 355 Liter und bei Annahme der Verdampfung aller Verbindungen 426 Liter. Enthält ein Sprengpulver einen Ueberschuss an Kohlenstoff und ist es in 100 Theilen aus 64,5 Salpeter, 10,5 Schwefel und 24,0 Kohlenstoff zusammengesetzt, so liefert es weit mehr Gase als das andere Sprengpulver:



1 Kilogr. nämlich entwickelt 429,400 Calorien und bildet 510 Liter Gase, bei vollständiger Verflüchtigung 583 Liter.

Vorstehende Zahlen gestatten interessante Vergleiche zwischen den durch die verschiedenen Pulverarten erzielten Effecten. Angenommen, ein Pulver verbrenne in einem Raume, den es vollständig erfüllt, wie es der Fall ist in den Sprengladungen und den Projectilen, so kann man die Erscheinungen der Dislocation, hauptsächlich von dem anfänglichen Druck herrührend, wohl unterscheiden von den Erscheinungen der Projection, die von der Gesamtarbeit herrühren. Das charakteristische Produkt, das zur Vergleichung der unter den nämlichen Bedingungen ausgeübten Drucke angenommen wurde, führt zu folgenden Werthen:

für Jagdpulver . . . . .	139000
„ Kriegspulver . . . . .	140000
„ Sprengpulver . . . . .	135000
„ „ mit überschüssigem Kohlenstoff . . . . .	219000

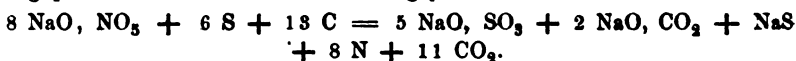
Die drei ersten dürften zu den nämlichen Dislocationerscheinungen Veranlassung geben, während das Pulver mit überschüssigem Kohlenstoff bei weitem wirksamer ist. Jedoch alle diese Auseinandersetzungen sind den Dissociationerscheinungen untergeordnet, durch welche der theoretische Initialdruck in einem nicht bekannten Verhältniss reducirt wird. Die Berechnung der bei constantem Volumen entwickelten Wärme und folglich auch die der Maximalarbeit, sind von der Dissociation total unabhängig. Das Maximum an Arbeit ist demnach proportional folgenden Zahlen (für 1 Kilogr. Pulver):

Jagdpulver . . . . .	644000 + 425
Kriegspulver . . . . .	622000 „ „
Sprengpulver . . . . .	380000 „ „
Sprengpulver mit überschüssiger Kohle . . . . .	429000 „ „

Mit andern Worten, Jagd- und Kriegspulver stehen in Hinsicht auf mechanische Arbeit den anderen Pulversorten weit voran, namentlich wenn diese Arbeit bestimmt ist, durch die Wirkung eines inneren Druckes sofort lebendige Kraft einem berstenden Projectil mitzutheilen. Findet dagegen die Uebertragung der lebendigen Kraft nach und nach und während der Ausdehnung der Gase, wie in einem Geschütze z. B. statt, so sind die Effecte complicirter, weil hier die nicht zu verfolgenden Dissociationerscheinungen mit ins Spiel kommen.

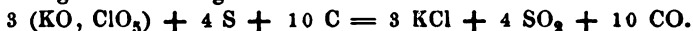
4) Pulver mit Natronsalpeter. Im Grossen wurde dieses Pulver bei den Arbeiten des Isthmus von Suez verwendet und bot beträchtliche Ersparnisse dar. Leider ist das Natronsalpeter sehr hygroscopisch und die Conservation der mit diesem Salze fabricirten Pulversorten mit besonderen

Schwierigkeiten verknüpft. Wie der Verf. zeigt, ist es von Belang, diese Schwierigkeiten zu besiegen, da das in Frage stehende Pulver einen grösseren Druck ausübt als das gewöhnliche Pulver und eine grössere Arbeit zu leisten im Stande ist. Stellt man sich das Pulver äquivalent dem obengenannten Jagdpulver dar, so sind die Verbrennungsprodukte:



Bei äquivalenten Mengen entwickelt dieses Pulver fast dieselbe Wärmemenge wie das Kalipulver. 1 Kilogr. giebt nämlich 769000 Calorien und 252 Liter Gas, bei vollständiger Verflüchtigung 358 Liter. Diese Zahlen betragen ein Fünftel mehr als die für das gleiche Gewicht des Kalipulvers berechneten Zahlen.

5) Pulver mit chlorsaurem Kali (aus 75 Chlorat, 12,5 Schwefel und 12,5 Kohle bestehend) ist äusserst brisant und seine Darstellung ist mit den grössten Gefahren verknüpft. Vorstehender Zusammensetzung entspricht folgende Gleichung:



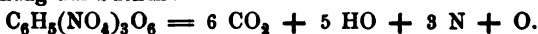
1 Kilogr. dieses Pulvers entwickelt 972000 Calorien und giebt 318 Liter Gas, bei vollständiger Verflüchtigung 386 Liter. Das Produkt ist 309000. Diese Werthe sind weit höher als die entsprechenden mit Nitratpulver. Das Chloratpulver giebt zu gleicher Zeit Dislocations- und Projections-Effekte, die den mit Nitratpulver erzielten weit überlegen sind. Die ungemeine Leichtigkeit, mit der das Chloratpulver beim kleinsten Stosse detonirt, ist eine Folge der grossen Wärmemenge, die bei der Verbrennung der zuerst entzündeten Partikelchen sich entwickelt; diese Wärme erhöht die Temperatur der benachbarten Theilchen beim Chloratpulver als beim Nitratpulver, und pflanzt so die Reaktion weit leichter durch die ganze Masse fort. Der Einfluss davon ist um so hervorstechender, je geringer die specifische Wärme der Componenten ist und die Reaktion mit dem Chlorat bei niedrigerer Temperatur wie bei dem Nitrat beginnt. Dies alles trägt dazu bei, die Entzündung des Chloratpulvers zu befördern. Das Chloratpulver ist aber nicht nur kräftiger und entzündlicher, nein, seine Wirkung ist auch weit rapider. Es ist mit einem Worte ein brisantes Pulver. Die Theorie vermag von dieser Eigenschaft Rechenschaft zu geben. Die durch die Verbrennung des Chloratpulvers entstandenen Verbindungen sind nämlich binäre und die einfachsten und die stabilsten von allen wie Chlorkalium, Kohlenoxyd und schweflige Säure. Derartige Verbindungen werden Dissociationserscheinungen erst bei höherer Temperatur und minder markirt erleiden wie complicirtere Verbindungen wie schwefelsaures oder kohlen-saures Kali, oder auch nur wie Kohlensäure, alles Verbindungen, die bei der Verbrennung des Nitratpulvers sich bilden.

6) Chlorstickstoff explodirt bekanntlich, indem es dabei in seine Elemente zerfällt:



1 Grm. Chlorstickstoff liefert 316 Calorien und 370 Liter Gas. Das Produkt = 117000, d. h. etwas geringer als bei gewöhnlichem Pulver.

7) Nitroglycerin. Die Zersetzung desselben lässt sich durch folgende Gleichung ausdrücken:



Das Nitroglycerin besitzt also die Eigenschaft mehr Sauerstoff zu enthalten als zur vollständigen Verbrennung der Elemente erforderlich ist. Allerdings giebt dieser Sauerstoff zuweilen zur Bildung von Stickoxyd Anlass. 1 Kilogr. Nitroglycerin giebt 710 Liter Gas, 1 Liter Nitroglycerin giebt (in Folge des hohen spec. Gewichtes von 1,6) 1135 Liter. Bei gleichem Gewichte giebt somit das Nitroglycerin  $3\frac{1}{2}$  mal mehr Gas als das Nitratpulver, 2 mal mehr als das Chloratpulver. Bei gleichem Volumen producirt es die 6fache Gasmenge vom Nitratpulver. Die bei der Verbrennung des Nitroglycerins entwickelte Wärme kann für 1 Kilogr. auf 1282000, für 1 Liter auf 2051000 Calorien geschätzt werden. Das Produkt ist 910000, mithin das 7fache von dem des Nitratpulvers. Bei gleichem Volumen muss das Nitroglycerin einen 10 mal höheren Druck ausüben wie das gewöhnliche Pulver; die Arbeit wird sich steigern können bis auf 900 Millionen Kilogramm, folglich bis auf den dreifachen Werth der Maximalarbeit, den das Pulver zu leisten im Stande ist. In der Praxis werden diese enormen Zahlen wahrscheinlich nie erreicht, hauptsächlich wol in Folge der Dissociationserscheinungen; man braucht sich ihnen aber nur zu nähern, um die Arbeitsleistung des Nitroglycerins gegenüber der der übrigen in der Industrie verwendeten Sprengmittel zu begreifen. Die Zertrümmerung von Schmiedeeisen, ein Effect, den das Schiesspulver hervorzubringen ausser Stande ist, beweist das Ungeheuerliche des von dem Nitroglycerin entfalteten Initialdruckes.

Ist das Nitroglycerin auch brisant, so sprengt es doch Felsen, ohne sie in kleine Stücke zu zertrümmern. Diese Eigenschaft lässt sich ebenfalls durch die Dissociation erklären: die Elemente des Wassers und der Kohlensäure werden in den ersten Momenten sich trennen, wodurch der Initialdruck verringert wird; die Bildung von Wasser und Kohlensäure aber, welche während der Ausdehnung der Gase vor sich geht, producirt neue Wärmemengen, welche die Pressionsabnahme reguliren. Das Nitroglycerin wirkt daher während des Ausdehnens der Gase wie das gewöhnliche Pulver, jedoch ist bei dem Nitroglycerin die Einwirkung der Dissociation schwächer, weil die entstandenen Verbindungen einfacher und die anfänglichen Drucke stärker sind.

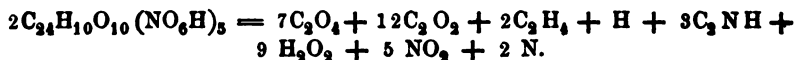
Um den grauererregenden Wirkungen der Fortpflanzung des Stosses in dem flüssigen Nitroglycerin zu begegnen, hat Nobel, wie bekannt, erfolgreich den Dynamit in Vorschlag gebracht. Dieses Präparat ist in der That minder brisant wie das Nitroglycerin, weil die entwickelte Wärme auf die Explosionsprodukte und auf die inerte Substanz sich vertheilt. Die Temperatur erhebt sich weniger hoch und der Initialdruck ist mithin schwächer.

Anstatt die Intensität der Wirkung des Nitroglycerins zu schwächen, kann man dieselbe auch durch gewisse Zusätze steigern. Die Explosion lässt, wie oben gesagt, 1 Aequivalent Sauerstoff disponibel. Dieser Sauerstoff kann



1 Proc. Kohlenwasserstoff. Man kann auf diese Weise die erzeugte Wärmemenge um 10 Proc. steigern, ohne das Gasvolumen wesentlich zu verändern.

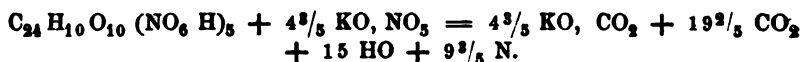
8) Schiessbaumwolle. Dieses Präparat enthält nicht wie das Nitroglycerin eine zur vollständigen Verbrennung der Elemente hinreichende Sauerstoffmenge. Daher sind auch die Produkte sehr complicirter Art, wenn man nicht zur Vereinfachung der Reaktion Salpeter oder chloressaures Kali zusetzt. Indem der Verf. die ziemlich divergirenden Ansichten der Autoren discutirt, kommt er zu folgender (indessen unter Vorbehalt gegebener) Gleichung, welche den Vorgang beim Abbrennen der Schiessbaumwolle ausdrückt:



Diese Produkte entsprechen keineswegs einer totalen Verbrennung, da es an Sauerstoff fehlt. Sie variiren deshalb auch unter den Bedingungen, unter denen die Explosion stattfindet: Temperatur, Druck, mechanische Arbeit etc. 1 Kilogr. Schiessbaumwolle giebt 801 Liter und etwa 700000 Calorien, mithin etwas mehr als das gewöhnliche Pulver, aber weit weniger wie das Nitroglycerin. Das Produkt ist 560000.

Um den Maximaleffect zu erreichen, giebt die Theorie im Einklange mit den jüngsten Versuchen an, das Präparat zu comprimiren und es dadurch auf das kleinste Volumen zu reduciren. Man steigert dadurch den Initialdruck.

Zur Vervollständigung der Verbrennung der Schiessbaumwolle kann man einen oxydirenden Körper zusetzen, so z. B. Salpeter (54 Schiessbaumwolle und 46 Salpeter). Ein derartiges Gemenge entspricht folgender Gleichung:



1 Kilogr. dieses Gemisches giebt 484 Liter Gas und vollständige Verflüchtigung angenommen 584 Liter. Die entwickelte Wärme = 1018000 Calorien. Das Produkt = 492000.

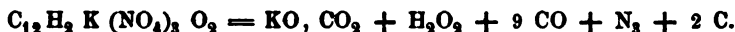
Die Theorie schreibt demnach dem Zusatz von Salpeter zur Schiessbaumwolle, für die Praxis ausserdem unbequem, keine besonderen Vortheile zu, man müsste denn an Schiessbaumwolle sparen wollen. Die mit Gemischen von Schiessbaumwolle und Salpeter angestellten Versuche sind dieser Anschauungsweise auch ziemlich conform. Zusatz von chloressaurem Kali wäre noch weit wirksamer, da ein solches Gemisch zwar nur das nämliche Volumen Gas, aber eine weit grössere Wärmemenge giebt, nämlich 1446000 Calorien.

9) Pikrinsaures Kali<sup>1)</sup> (rein oder gemengt). Reines Pikrat detonirt unter dem Einfluss ziemlich hoher Wärme mit Heftigkeit, die in ihr enthaltene Sauerstoffmenge ist aber keineswegs hinreichend, eine vollständige

1) Jahresbericht 1868 p. 301; 1869 p. 251, 254; 1870 p. 217.

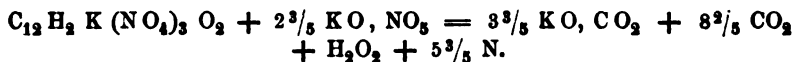
Verbrennung herbeizuführen. Daraus folgt die Nothwendigkeit, es mit Salpeter oder chlorsaurem Kali zu mischen. Die furchtbare Gewalt dieser Mischungen, die den Namen Boboeuf-Pulver, Designolles-Pulver, Fontaine-Pulver etc. führen, ist allgemein bekannt.

Die Produkte des reinen pikrinsauren Kalis sind nicht genügend bekannt. Vorläufig nimmt der Verf. folgende Gleichung an:



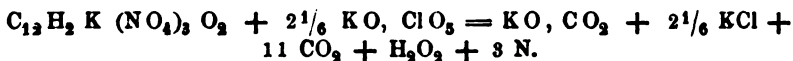
Diese Produkte variiren je nach den Umständen, unter denen die Explosion stattfindet, wie es der Fall ist bei allen Gemischen, denen es an der genügenden Sauerstoffmenge gebricht. Nach obiger Gleichung giebt 1 Kilogr. Pikrat 585 Liter Gas und die vollständige Verdampfung des kohlensauren Kalis angenommen, 627 Liter. Die entwickelte Wärme kann auf 872000 Calorien geschätzt werden. Das Produkt = 510000. Diese Zahlen liegen in der Mitte zwischen denen, die mit der Schiessbaumwolle und mit einem Gemenge derselben mit Kalisalpeter erhalten wurden und sind nicht zu weit entfernt von dem Chloratpulver, mit Schwefel und Kohle versetzt. Sie sind aber weit höher als die mit gewöhnlichem Pulver erhaltenen.

Ein Gemisch von 50 Proc. Pikrat und 50 Proc. Salpeter giebt:



1 Kilogr. dieses Pulvers giebt 337 Liter Gas oder vollständige Verflüchtigung angenommen 413 Liter. Die entwickelte Wärme beträgt 957000 Calorien.

Ein Gemisch endlich von 50 Proc. Pikrat und 50 Proc. chlorsaurem Kali giebt:



Das Volumen der permanenten Gase ist dem mit dem vorigen Gemisch erhaltenen fast gänzlich gleich, aber die entwickelte Wärme ist weit beträchtlicher, sie beträgt auf das Kilogr. 1405000 Calorien. Diese Werthe sind viel grösser als die bei allen übrigen explosiven Substanzen erhaltenen und werden nur von dem Nitroglycerin übertroffen. Der grosse Vorzug, welchen die Praxis diesem neuen Pulver giebt, stimmt daher mit der Theorie völlig überein.

Die Kraft und die mechanischen Eigenschaften der verschiedenen explosiven Körper wurde bisher nur auf empirischem Wege durch vergleichende Versuche ermittelt. Berthelot ist der Erste, der es versucht hat, die Vergleichung auf theoretischem Wege herzustellen. Wie sich gezeigt hat, stehen die so erhaltenen theoretischen Deductionen im allgemeinen mit der Erfahrung im Einklange. Es ist daher erlaubt, dieselben als Anhaltspunkte zu benutzen, entweder um den Maximaleffect schon bekannter Substanzen zu erzielen, oder neue explosive Verbindungen zu entdecken, deren Eigenschaften schon im Voraus bestimmt werden können.

Folgende Tabelle giebt eine Zusammenstellung der numerischen Resultate vorstehender Abhandlung <sup>1)</sup>:

<i>Natur der explosiven Substanz.</i>	<i>Wärmemenge von 1 Kilogr.</i>	<i>Volumen der gebildeten Gase.</i>	<i>Produkt aus beiden Zahlen.</i>
Jagdpulver . . . . .	644000 Calor.	0,216 Kub.-Meter	139000
Kriegspulver . . . . .	622500 "	0,225 "	140000
Sprengpulver . . . . .	380000 "	0,355 "	135000
Sprengpulver mit überschüssiger Kohle . . . . .	429000 "	0,510 "	219000
Pulver mit Natronsalpeter . . . . .	769000 "	0,252 "	194000
Pulver mit chloresurem Kali . . . . .	972000 "	0,318 "	309000
Chlorstickstoff . . . . .	316000 "	0,370 "	117000
Nitroglycerin . . . . .	1282000 "	0,710 "	910000
Schiessbaumwolle . . . . .	700000 "	0,801 "	560000
" gemengt mit Salpeter . . . . .	1018000 "	0,484 "	492000
" gem. m. chlors. Kali . . . . .	1446000 "	0,484 "	700000
Pikrinsaures Kali . . . . .	872000 "	0,585 "	510000
" gem. m. Salpeter . . . . .	957000 "	0,337 "	323000
" gem. m. chlors. Kali . . . . .	1405000 "	0,337 "	474000

Ueber den gegenwärtigen Stand der Untersuchungen über die explosiven Körper und ihre modernen Anwendungen hat Abel <sup>2)</sup> eine ausführliche Abhandlung veröffentlicht, die, so lesenswerth sie auch ist, sich zum Auszuge nicht eignet. Sie schliesst sich an die früheren Arbeiten des Verf.'s an <sup>3)</sup>.

Die Verwendbarkeit des Natriums zu Sprengzwecken bespricht F. Springmühl <sup>4)</sup>.

Eine neue Pharaoschlange <sup>5)</sup>, die beim Abbrennen keine schädlichen Gase bildet, stellt man nach C. Puscher <sup>6)</sup> aus einem Gemenge von 2 Th. Kalibichromat, 1 Th. Salpeter und 3 Th. Zucker dar.

J. N. Braunschweiger <sup>7)</sup> bringt folgende Vorschriften zu Rothfeuer, Grünfeuer und Blaufeuer. Die farbigen Feuer, welche bei Gelegenheit der Sieges- und Friedensfeste der Jahre 1870 und 1871 im deutschen Reiche vielfach Anwendung fanden, haben häufig den Missetand.

1) In einer anderen Arbeit (Monit. scientif. 1871 p. 90) giebt Berthelot für die Grösse des Effectes des Knallgases folgende Werthe an:

$H_2 + O_2$ ; 1 Kilogr. des Gemenges giebt 328000 Calorien und an Gasen 1,86 Kubikmeter Initial-Volumen und 1,24 Meter Endvolumen. Der Druck im Momente der Verbrennung beträgt 20 Atmosphären.

2) Abel, Chemic. News 1871 Nr. 613 p. 93; 614 p. 101; 616 p. 126; 617 p. 136; 618 p. 150; Monit. scientif. 1871 p. 662 und 725.

3) Jahresbericht 1862 p. 272.

4) F. Springmühl, Dingl. Journ. CCI p. 57.

5) Jahresbericht 1865 p. 316; 1866 p. 236.

6) C. Puscher, Bayer. Industrie- u. Gewerbebl. 1871 p. 61; Dingl. Journ. CC p. 46; Polyt. Centralbl. 1871 p. 715; Chem. Centralbl. 1871 p. 480; Chemic. News 1871 Nr. 597 p. 215.

7) J. N. Braunschweiger, Bayer. Industrie- u. Gewerbebl. 1871 p. 159; Dingl. Journ. CCI p. 178; Polyt. Centralbl. 1871 p. 1251; Polyt. Notizbl. 1871 p. 286; Chem. Centralbl. 1871 p. 537; Chemic. News 1871 Nr. 613 p. 98.

dass sie entweder zu faul oder zu rasch abbrennen. Ersteres ist bekanntlich der Fall, wenn der Satz zu feucht oder im unrichtigen Verhältniss gemengt ist; letzteres findet statt, wenn man von den oxydirenden Salzen (z. B. vom chlorsauren Kali) etwas zu viel zusetzt. Um in dieser Beziehung entsprechende Gemenge zu erhalten, wurden mehrere Versuche gemacht, nach welchen sich folgende empfehlenswerthe Vorschriften ergaben:

1) Rothfeuer: 9 Theile salpetersaurer Strontian, 3 Theile Schellack,  $1\frac{1}{2}$  Theile chlorsaures Kali.

2) Grünfeuer: 9 Theile salpetersaurer Baryt, 3 Theile Schellack,  $1\frac{1}{2}$  Theile chlorsaures Kali.

3) Blaufeuer: 8 Theile schwefelsaures Kupferoxydammoniak, 1 Theil Schellack, 6 Theile chlorsaures Kali.

Der Schellack in diesen Gemischen braucht nur gröblich gepulvert zu sein. Zugleich gewähren diese drei Gemenge den Vortheil, dass man nicht durch schädliche Dämpfe bei ihrem Abbrennen belästigt wird, und dass man dieselben auch in bewohnten Räumen abbrennen kann.

A. Guiot<sup>1)</sup> bespricht in einem längeren Artikel die Construction der submarinen Torpedos<sup>2)</sup>.

#### *Literatur.*

M. Berthelot, Sur la force de la poudre et des matières explosives.  
Paris 1871. Gaultier-Villars.

### **Blutlaugensalz und Berlinerblau.**

P. Spence<sup>3)</sup> (in Manchester) liess sich ein Verfahren der Darstellung von cyansaurem Kali (soll wol heissen Cyankalium? D. Red.) und von Berlinerblau aus den Rückständen vom Reinigen des Steinkohlengases patentiren. Das Eisenoxyd aus der Laming'schen Masse wird mit 7 Proc. gelöschten Kalkes und Wasser längere Zeit umgerührt und die nach dem Absitzenlassen erhaltene klare Lösung mit Eisenchlorür gefällt. Den Niederschlag nennt der Patentinhaber „rohes Berlinerblau“. Dieser Niederschlag wird durch Waschen gereinigt, nachher mit Potasche (soll wol heissen Kali, d. h. Aetzkali? D. Red.) behandelt, wenn cyansaures Kalium (d. h. Ferrocyankalium, D. Red.) dargestellt werden soll, oder mit Kalkmilch und dann mit Eisenchlorür, wenn man reines Berlinerblau erhalten will. — (Der Berichterstatter über die Patente für Grossbritannien und Irland, welchem das Referat für die Berichte der deutschen chem. Gesellschaft in Berlin übertragen ist, würde dem chemisch-technischen Publikum einen wesentlichen Dienst erweisen, wenn er 1) besser übersetzte

1) A. Guiot, Monit. scientif. 1871 p. 737.

2) Vergl. Jahresbericht 1870 p. 220.

3) P. Spence, Berichte der deutschen chem.

und 2) auf die einschlägige Literatur Rücksicht nehme. In dem vorliegenden Falle hätte erwähnt werden müssen, dass ausgezeichnete Arbeiten über die Fabrikation von Cyanverbindungen aus dem Gaskalk und der erschöpften Laming'schen Masse bereits vorliegen, so von Krafft<sup>1)</sup>, von T. Lo Phipson<sup>2)</sup> und von Gautier-Bouchard<sup>3)</sup>. D. Red.)

### Borax.

H. Vohl<sup>4)</sup> (in Cöln) analysirte eine ostindische Tinkalsorte, sogenannte Pounxa. Diese Tinkalsorte kommt in ziemlich gut ausgebildeten Krystallen vor, welche an der Oberfläche verwittert und bestäubt sind. Die Farbe ist schmutzig weiss. Beim Glühen verhält dieser Tinkal sich im Allgemeinen den anderen Tinkalsorten analog, nur mit dem Unterschiede, dass das Vorhandensein von organischer Substanz nicht wahrgenommen wird. Ein Gehalt an fettiger seifenartiger Materie, wie er von den meisten Schriftstellern beim Tinkal angegeben wird, konnte nicht nachgewiesen werden. 100 Gewichtstheile dieser Tinkalsorte ergaben bei der Analyse:

Borsäure . . . . .	36,8881
Natron . . . . .	16,4771
Kieselsäure . . . . .	0,0545
Schwefelsäure . . . . .	0,2201
Chlor . . . . .	0,1681
Eisenoxyd . . . . .	0,0068
Thonerde . . . . .	0,0013
Manganoxydul . . . . .	Spuren
Kalk . . . . .	0,2415
Magnesia . . . . .	0,1917
Kali . . . . .	0,0132
Kohlensäure . . . . .	Spuren
Wasser . . . . .	44,6451
Sand und unlöslichen Rückstand	0,7775
	<hr/>
	99,6850
Verlust . . . . .	0,3150
	<hr/>
	100,0000

Diese Tinkalsorte enthält demnach beiläufig 53 — 54 Proc. wasserfreien Borax.

### Barytpräparate.

G. Lunge<sup>5)</sup> theilt seine Erfahrungen über Fabrikation von Aetzbaryt und Schwefelbarium mit. Bekanntlich sind in den letz-

1) Jahresbericht 1855 p. 90.

2) Jahresbericht 1863 p. 711.

3) Jahresbericht 1864 p. 255.

4) H. Vohl, Dingl. Journ. CXCIX p. 498; Polyt. Centralbl. 1871 p. 719; Jahrbuch für Pharm. XXXV p. 334; Chemic. News 1871 Nr. 597 p. 214.

5) G. Lunge, Dingl. Journ. CCII p. 76; Polyt. Centralbl. 1871 p. 1503. (Im Auszuge Chem. Centralbl. 1871 p. 776.)

ten Jahren zahlreiche Arbeiten über die Darstellung von Aetzbaryt publicirt worden, so u. A. von Lenoir<sup>1)</sup>, Rivière<sup>2)</sup>, Nicklès<sup>3)</sup> und Rosenstiehl<sup>4)</sup>. Jedem, welcher mit der Baryt-Industrie zu thun hat, wird das Studium aller dieser, zum Theil ungemein sinnreichen und gut ausgearbeiteten Vorschläge nicht erst zu empfehlen sein. Es geht jedoch nicht recht deutlich aus den vorliegenden Berichten hervor, ob irgend einer der beschriebenen Vorschläge nicht nur in grossem Maassstabe probirt worden ist, sondern, was viel wichtiger ist, zu einem dauernden Fabrikbetriebe geführt hat. In Ermangelung solcher Auskunft hält es Verf. nicht für unangemessen, das Verfahren zur Fabrikation von Aetzbaryt und Schwefelbaryum zu beschreiben, welches er vor einigen Jahren in einer nordfranzösischen Fabrik beobachtet hat, wo der Aetzbaryt zur Extraction von Zucker aus Melasse verwendet wurde. Wenn auf der einen Seite das zu beschreibende Verfahren, das auf Glühen von kohlen saurem Kalk mit Kohle beruht<sup>5)</sup>, in vielen Stücken primitiver erscheint als diejenigen von Nicklès und Rosenstiehl, so hat es auf der anderen Seite den Vorzug, Jahre lang im grossen Fabrikbetriebe ausgeführt worden zu sein. Allerdings ist das Verfahren in seiner Anwendung ein beschränktes, weil die Darstellung von Aetzbaryt auf der Verwendung von kohlen saurem Baryt beruht, welcher ja so viel seltener als schwefelsaurer in der Natur vorkommt.

Neben dem Witherit von Hexham in Northumberland ist in der gedachten Fabrik freilich noch eine reichhaltige Quelle von kohlen saurem Baryt vorhanden, in demjenigen, welcher bei der Verwendung des Aetzbaryts zur Extraction des Rohrzuckers aus der Melasse abfällt, wenn der Zuckerbaryt durch Kohlensäure zersetzt wird. Dieser künstliche kohlen saure Baryt ist natürlich viel leichter wieder in Aetzbaryt zu verwandeln, als das Naturprodukt. Die Operation beruht einfach auf dem Erhitzen eines Gemenges von kohlen saurem Baryt mit 60 Proc. Kohlenklein zur Weissaglut, und zwar in folgender Weise: Die Glühöfen sind einigermaassen wie Sodaöfen construirt, und zwar ganz und gar aus Chamotteziegeln erbaut, mit einer Wandstärke von  $1\frac{1}{2}$  Ziegeln und der üblichen Schienen-Verankerung. Die Feuerung ist ähnlich derjenigen von Puddelöfen, nämlich ein an der Schmalseite des Ofens befindlicher Aschenfall, wo die Roste gereinigt werden können, mit Einfuerung durch eine seitliche, hoch gelegene Schüröffnung. Die Rostfläche mag etwa 2 Fuss breit und 5 Fuss lang sein, und die Kohlen-schicht liegt etwa 2 Fuss tief, um ein möglichst reducirendes Feuer zu erlangen; mit Gasfeuerung liesse sich dieses jedenfalls viel sicherer bewirken. Die Länge des ganzen Ofens ist etwa 18 Fuss, seine Breite 9 Fuss; je zwei Oefen sind rückwärts zusammengebaut, so dass ihre Roste in derselben Richtung liegen, dagegen die Schürlöcher und Arbeitsthüren an einander gegen-

- 
- 1) Jahresbericht 1867 p. 256.
  - 2) Jahresbericht 1867 p. 260.
  - 3) Jahresbericht 1869 p. 274.
  - 4) Jahresbericht 1870 p. 223.
  - 5) Dingl. Journ. CCII p. 306.

überliegenden Seiten. Jeder Ofen hat nur ein Bett, aber zwei Arbeitsöffnungen, welche durch Thüren von Chamotteplatten im eisernen Rahmen, keineswegs luftdicht verschlossen werden. Das Gewölbe ist ziemlich flach und senkt sich nicht sehr stark nach hinten ab; das Feuer geht noch unter dicht dahinter angebrachte Dampfkessel. Je zwei Oefen werden nur von einem Arbeiter bedient.

Die Chargen bestehen aus je 300 Kilogr. kohlensaurem Baryt und 200 Kilogr. Kohlenklein. Die Bearbeitung im Ofen dauert 6 Stunden, und das Resultat, nämlich das Aetzendmachen des Baryts, hängt ganz wesentlich von der Geschicklichkeit des Arbeiters ab, welcher sowohl eine sehr starke Weissglut im Ofen erhalten, als auch die Mischung fleissig durch einander arbeiten muss. Jede Charge wird alkalimetrisch auf ihren Gehalt an Aetzbaryt geprüft und der Arbeiter nach dem Resultate bezahlt. Die Hitze ist entschieden viel grösser als im Sodaofen, und das inwendige Ofengemäuer wird natürlich dabei stark angegriffen, doch waren die Oefen nicht in Eisenplatten gebunden (abgesehen von 10 Zoll breiten Widerlagsplatten für das Gewölbe), und sahen trotzdem auswendig sämmtlich gut erhalten aus; die Hitze ist also augenscheinlich keine solche, dass sie erhebliche technische Schwierigkeiten bietet. Die Anwendung von Wasserdampf, welche von mehreren Seiten (z. B. von Jacquelin) als die Kausticirung sehr befördernd gerühmt wird, wurde in der gedachten Fabrik durchaus verschmäht, und von deren Besitzer behauptet, dass sie völlig unpraktisch sei. Wenn die Masse im Ofen hinreichend fertig geworden ist, wird sie herausgezogen und in mit Deckeln versehenen eisernen Cylindern erkalten gelassen. Hierauf kommt sie zur Auslaugung, welches ein ziemlich complicirter und schwieriger Process ist. Die Laugerei befindet sich in mehreren Etagen eines hohen Gebäudes, und die Masse wird durch ein Paternosterwerk auf den höchsten Boden gehoben. Dort kommt sie in einen gusseisernen Cylinder (Nr. I), 8 Fuss hoch und 4 Fuss weit, mit Rührwerk und Dampfleitung, welcher mit der Lauge aus Nr. II gespeist wird. Nachdem sie dort einige Zeit unter Erhitzung und unausgesetztem Rühren verweilt hat, lässt man den ganzen Inhalt des Cylinders Nr. I in ein tiefer stehendes Klärgefäss laufen, wo sich die klare Lauge und der Schlamm sondern. Die erstere kommt zum Eindampfen, der letztere kommt in einen wieder tiefer befindlichen Cylinder Nr. II, welcher ganz wie Nr. I eingerichtet ist, und wird dort mit Lauge von Nr. III durchgerührt. Wenn dies vorbei ist, geht er nach einem neuen Klärgefäss, von wo die klare Lauge nach dem Rührcylinder Nr. I, und der Sohlamm nach einem wieder tiefer liegenden Rührcylinder Nr. III kommt; in dem letzteren wird er endlich mit frischem Wasser und Dampf behandelt und erschöpft. Man ist aber noch nicht fertig damit, denn, wie auch Rosenstiehl neuerdings gezeigt hat, es ist noch immer eine ziemliche Menge von Baryt in solchem Rückstande enthalten, welche theils gar nicht reducirt und theils nicht auszulaugen ist: der Auslaugungs-Rückstand wird daher getrocknet und als Zuschlag in den Glühöfen gebraucht. Die Cylinder, Klärgefässe, Pumpen, Rinnen u. s. w. füllen ein hohes und geräumiges Local aus und contrastiren sehr stark mit der Einfachheit der jetzt allgemein ge-

brüchlichen Soda-Laugerei nach Shanks; es wurde aber von dem Besitzer der Fabrik versichert, dass diese Umständlichkeit nicht zu umgehen sei; wenn man es auch nur einen Augenblick unterlasse, die Masse in den Cylindern zu erhitzen und umzurühren, so erstarre sie sehr leicht zu einem steinharten Körper, welcher gar nicht mehr zu bewältigen sei. Dies kann sich jedoch wol nur auf den höchsten Cylinder beziehen, wo die stärkste Lauge entsteht. Im Uebrigen ist es klar, dass das gewöhnliche Sodalaugungsverfahren, mit seinem voluminösen und porösen Rückstande, hier nicht am Platze wäre. Das Eindampfen der concentrirten Lauge erfolgt in zwei Vacuumpfannen, welche ganz ähnlich wie diejenigen für den Zuckersaft gebaut sind — etwa 5 Fuss weit und 6 Fuss hoch, mit Guckfenstern, Ueberspritzcylindern etc. Das Vacuum wird durch eine nasse Pumpe (Einspritzen) hervorgebracht; sein Zweck ist selbstredend der, den Baryt vor der Kohlensäure, der Luft zu schützen. Ein Wasserstandrohr am unteren Ende dient zugleich zum Probeziehen; durch geeignete Stellung der Absperrhähne kann man mit Leichtigkeit eine Probe erhalten, ohne das Vacuum zu stören, und mit dem Aräometer prüfen, ob die Concentration hinreichend vorgeschritten ist. Der Grad derselben ist verschieden, je nachdem man den Aetzbaryt für den Versandt oder für den augenblicklichen Gebrauch in der Fabrik selbst zur Extraction der Melasse herstellen will, und natürlich ein höherer im ersten Falle.

Schwefelbarium wird in Oefen ganz derselben Construction wie für Aetzbaryt dargestellt, aber die Arbeit geht ungemein leichter und schneller vor sich. Man macht in 24 Stunden je 12—14 Chargen fertig, jede zu 300 Kilogr. Bariumsulfat mit Rückständen von den Fabrikoperationen. Die Menge der Kohle ist wechselnd, je nach ihrer Beschaffenheit, etwa 200 Kilogr. per Charge. Fette Kohlen sind nicht immer so gut zur Arbeit tauglich als magere; selbst bei Anwendung von fetter Kohle darf man die Masse nicht backen lassen, weil die Reduktion sonst eine sehr unvollkommene ist. Es hängt eben auch wieder Alles von dem fleissigen Durcharbeiten ab. Bei gut gelungener Arbeit findet man leicht 80 Proc. des Bariumsulfates reducirt, wenn hinwiederum der Arbeiter nachlässig gewesen ist, vielleicht nur 20 Proc. Aus den 500 Kilogr. Beschickung soll man etwa 300 Kilogr. Masse erhalten also ebensoviel als die ursprünglich angewendete Menge Sulfat, und die Masse soll etwa 60 Proc. alkalimetrischen Titer zeigen. (Bekanntlich halten die Franzosen noch immer an den unrationellen Graden von Descroizilles fest, wovon 98 = 100 kohlen saurem Natron.) Die Auslaugung der Masse geschieht ganz in derselben Weise, wie sie beim Aetzbaryt beschrieben worden ist, und es ist auch dieselbe Gefahr eines plötzlichen Erstarrens der ganzen Masse vorhanden. Merkwürdig ist es, dass die Anwendung des in grosser Menge in jener Fabrik abfallenden künstlichen Bariumsulfates zur Herstellung von Schwefelbarium missglückte, weil dasselbe zu leicht war, und mit dem Zuge grossentheils aus dem Ofen fortgerissen wurde. Für unüberwindlich möchte Verf. jedoch diese Schwierigkeit nicht halten.

A. Mitscherlich <sup>1)</sup> hat bekanntlich in mehreren Feldspäthen

1) Jahresbericht 1861 p. 250.



einen bis zu  $2\frac{1}{3}$  Proc. steigenden Gehalt an Baryt nachgewiesen. Für das Jahr 1869/70 stellte die philosophische Facultät der Universität München als Preisfrage: die Prüfung einer Anzahl Silicate auf Baryt. Der Preisträger, Ludwig Raab, hat 50 Silicate, unter welchen auch einige Feldspäthe, auf Baryt untersucht, aber mit vollständig negativem Resultate. Da man hiernach versucht sein könnte, den Barytgehalt mancher Silicate, namentlich Feldspäthe, wieder in Zweifel zu ziehen, so sieht sich G. C. Wittstein<sup>1)</sup> veranlasst, auch seine darüber gemachten Erfahrungen zur Veröffentlichung zu bringen. In den Jahren 1862—64 analysirte der Verf. nämlich gegen 50 Silicate aus der Oberpfalz und dem bayerischen Walde, worunter 10 Feldspäthe, von denen nicht weniger als 6 sich barythaltig erwiesen. Die procentische Zusammensetzung derselben ergab sich wie folgt:

	I	II	III	IV	V	VI
Kieselsäure . . .	72,006	65,750	65,874	63,825	64,031	69,531
Thonerde . . .	10,849	18,220	19,183	19,125	19,323	11,416
Eisenoxyd . . .	—	—	—	—	—	3,070
Eisenoxydul . . .	—	0,300	0,134	0,262	0,092	—
Kalk . . . . .	1,932	0,837	0,600	0,974	0,437	2,734
Baryt . . . . .	2,518	0,500	0,424	0,322	Spur	Spur
Natron . . . . .	1,758	3,774	2,836	1,775	2,350	1,142
Kali . . . . .	10,837	10,325	10,850	13,450	13,650	11,988
	99,900	99,706	99,901	99,733	99,883	99,875

Von den übrigen Mineralien, welche keine reinen Species, sondern Gemenge von Silicaten, Kiesen etc. waren, enthielten nur drei Baryt und diese auch nur in Spuren.

### Kalkpräparate.

E. Schering<sup>2)</sup> empfiehlt das Chlorcalcium als Entwässerungsmittel. Sehr häufig wird das rohe geschmolzene Chlorcalcium da angewendet, wo das nicht geschmolzene, sondern nur scharf getrocknete Salz viel bessere Dienste leistet. Die Beschaffenheit des geschmolzenen Chlorcalciums macht dessen Gebrauch etwas misslich; die festen, harten Stücke lassen sich nur schwierig in die geeignete zerkleinerte Form bringen, und auch so noch wirken die kleinen Stücke nur mit ihrer Aussenfläche, also ziemlich langsam. Diese Uebelstände werden bei Anwendung von scharf getrocknetem Chlorcalcium vermieden. Dieses Präparat bildet aufgeblähte, poröse Klumpen, die sich leicht zerkleinern lassen und mit grosser Begierde Wasser aufnehmen. Die Erfahrungen, welche E. Schering in seiner chemischen Fabrik in Berlin (welche 1871 Actienunternehmen geworden ist) bei Anwendung des nur getrockneten porösen Chlorcalciums seit längerer Zeit

1) G. C. Wittstein, Vierteljahrsschrift für prakt. Pharm. 1871 p. 172; Dingl. Journ. CC p. 336; Chemic. News 1871 Nr. 605 p. 310; 609 p. 46.

2) E. Schering, Deutsche Industriezeit. 1871 p. 156; Dingl. Journ. CCII p. 275; Polyt. Centralbl. 1871 p. 719; Chem. Centralbl. 1871 p. 399.

unter den verschiedensten Verhältnissen, z. B. beim Entwässern von Alkohol, Aether, Chloroform, Chlor, Kohlensäure etc., gesammelt hat, veranlassen ihn, die Aufmerksamkeit der Chemiker auf dasselbe zu lenken.

### Ultramarin.

Im Laufe des Jahres 1871 wurden von W. Stein (in Dresden) zwei Abhandlungen über Ultramarin veröffentlicht. Die erste<sup>1)</sup> derselben bezieht sich auf die schon so oft ventilirte Frage über die Constitution des Ultramarins<sup>2)</sup>. Die Mehrzahl der Autoren denke sich den zur Constitution des Ultramarins gehörigen Schwefel mit Natrium verbunden als Mono-, Di- oder Pentasulfuret. Wenige, zu denen auch der Verf. früher gehörte, glauben an das Vorhandensein von unterschwefliger Säure neben Schwefelnatrium, und noch geringer ist die Zahl derjenigen, welche es für möglich oder wahrscheinlich halten, dass der Schwefel an Aluminium gebunden sein könnte<sup>3)</sup>. In Folgendem will nun der Verf. den Beweis liefern, dass im blauen Ultramarin 1) schweflige, nicht aber unterschweflige Säure, die indessen beide für seine Constitution eben so unwesentlich sind wie die Schwefelsäure; 2) nur Schwefelaluminium ohne ein Sulfuret des Natriums vorkommt<sup>4)</sup>. Unterschweifigsaure Alkalienersetzen sich mit neutralem schwefelsaurem Kupferoxyd beim Kochen der Lösungen so, dass schliesslich,

1) W. Stein, Journ. f. prakt. Chemie III p. 39; Dingl. Journ. CC p. 299; Polyt. Centralbl. 1871 p. 445; N. Jahrbuch für Pharm. XXXV p. 298; Chem. Centralbl. 1871 p. 200; Deutsche Industriezeit. 1871 p. 185; Chem. News 1871 Nr. 591 p. 142.

2) Vergl. Jahresbericht 1856 p. 119, 121; 1859 p. 215; 1860 p. 243; 1861 p. 238; 1868 p. 311.

3) Der Herausgeber des Jahresberichts gehört zu der letzten Kategorie von Autoren. Vergl. Jahresbericht 1855 p. 117; 1868 p. 311.

4) Als der Verf. aus Veranlassung der obigen Arbeit ältere literarische Quellen aufsuchte, überzeugte er sich, dass wichtige Einzelheiten der Geschichte des Ultramarins „allgemein in Vergessenheit gerathen sind.“ So heisst es z. B. in der Abhandlung von C. G. Gmelin „Ueber Ultramarin und dessen künstliche Darstellung“ vom Jahre 1828 (Journ. f. techn. u. ökonom. Chemie III p. 386): „In welcher Verbindung der Schwefel die Färbung des Ultramarins bewirkt, lässt sich noch nicht bestimmen — am wahrscheinlichsten ist es, dass er als unterschweflige Säure darin enthalten sei.“ (C. G. Gmelin nimmt übrigens die unterschweflige Säure in Folge falscher Voraussetzungen an. Er sagt nämlich in der von W. Stein citirten Abhandlung: „Da man indessen bei der Zersetzung durch Salzsäure immer Schwefelwasserstoff und Schwefelsäure erhält, so ist es das Wahrscheinlichste, dass der Schwefel als unterschweflige Säure im Ultramarin enthalten sei. D. Red.) Auch lässt die Beschreibung der Darstellung keinen Zweifel darüber, dass Gmelin den „weissen Ultramarin“ bereits unter Händen gehabt und seine Eigenschaft, durch Luftzutritt in der Hitze grün und blau zu werden, erkannt hat. Endlich sagt Berzelius im Jahrgange 1836 seines Jahresberichtes p. 137: „Bekanntlich enthält der Ultramarin nach C. G. Gmelin's Entdeckung als wesentliche Bestandtheile Schwefelaluminium und Schwefelnatrium, ohne dass wir jedoch die Verbindungsweise kennen.“ Nirgends sonst, selbst nicht in Gmelin's Handbuch, hat man diese Notiz gefunden.

während Schwefelkupfer entsteht, schweflige Säure entweicht. Auch der Ultramarin wird, wie Verf. früher nachgewiesen hat <sup>1)</sup>, beim Erwärmen mit neutraler Kupfervitriollösung unter Bildung von Schwefelkupfer leicht zersetzt. Enthielte derselbe nun unterschwefligsaures Salz, so müsste auch hier schweflige Säure auftreten. Verschiedene Proben von blauem (Meissen, Heidelberg), grünem (unbekannten Ursprungs) und weissem, selbstbereitetem Ultramarin, je 1 Grm. in diesem Sinne geprüft, entwickelten keine schweflige Säure <sup>2)</sup>. Schweflige Säure dagegen fand Verf. in jedem Ultramarin, den er darauf geprüft hat, und diese lässt sich leicht und sicher nicht bloß nachweisen, sondern auch ihrer Menge nach bestimmen, wenn man die Probe mit einer alkalischen Lösung von arseniger Säure kurze Zeit kocht und dann in kleinen Portionen Salzsäure bis zur sauren Reaktion zufügt. Die alkalische Lösung ist der von ihm früher benutzten salzsauren vorzuziehen, weil die gleichzeitige Entwicklung von Schwefelwasserstoff neben der schwefligen Säure dadurch sicherer vermieden wird. Jedenfalls aber verdient die arsenige Säure vor den übrigen zu gleichem Zwecke in Vorschlag gebrachten Mitteln deshalb den Vorzug, weil, wie er durch vergleichende Versuche festgestellt hat, das Schwefelarsen der Einwirkung freier Säure am kräftigsten widersteht.

Was nun die Prüfung auf Sulfurete betrifft, so wird eine Lösung vom Kupfervitriol durch lösliche Polysulfurete unter Abscheidung von freiem Schwefel neben Schwefelkupfer zersetzt. Demzufolge müsste sich bei Zersetzung des Ultramarins durch Kupfervitriol Schwefel aus dem Schwefelkupfer ausziehen lassen, wenn ein Polysulfuret darin vorhanden wäre. Unter Anwendung von je 1 Grm. Probe war dies bei den oben erwähnten, sowie anderen (Vorster, Marienberg) blauen Ultramarinen nicht der Fall <sup>3)</sup>. Der blaue Ultramarin enthält demnach kein Mehrfach-Schwefelnatrium. Dass er auch nicht Einfach-Schwefelnatrium enthalten kann, ist nicht schwer aus der allgemeinen Erfahrung sowohl, wie aus besonderen Versuchen zu erschliessen. Schmilzt man z. B. ein eisenfreies Natronsilicat mit eisenfreiem Schwefelnatrium theils ohne Weiteres, theils unter Zusatz von reinem Kalkphosphat und in verschiedenen Verhältnissen zusammen, so erhält man Produkte, welche je nach der Concentration rothgelb bis goldgelb gefärbt sind. Das Schwefelnatrium färbt diese Silicate, wie es das Wasser färbt. Damit stimmt überein, was in neuester Zeit über die Färbung des Glases durch Schwefelnatrium beobachtet worden ist, und es besteht überhaupt keine widersprechende

1) Jahresbericht 1859 p. 215.

2) Die Versuche von R. Hofmann (Jahresbericht 1861 p. 243), durch welche dieser unterschweflige Säure aus blauem Ultramarin direct ausgezogen zu haben glaubte, lassen eine Verwechslung mit schwefliger Säure zu, indem ein Gemisch von schwefligsaurem Bleioxyd und Schwefelblei sich in allen von ihm zur Beweisführung benutzten Reactionen dem unterschwefligsauren Salze ähnlich verhält.

3) Soll bei diesem Versuche zugleich die Schwefelmenge bestimmt werden, so muss man an Stelle des Kupfervitriols Chlorkupfer anwenden. Letzteres zersetzt, wenn auch etwas langsamer als ersterer, doch vollständig den Ultramarin und wandelt, in genügendem Ueberschusse angewendet, alle schweflige Säure in Schwefelsäure um, während anderenfalls eine unlösliche Kupferverbindung der schwefligen Säure entsteht, die sich dem Schwefelkupfer beimischt.

Erfahrung. Es liegt demnach auch kein Grund zu der Annahme vor, dass das Schwefelnatrium sich gegenüber dem Silicate des Ultramarins anders verhalten sollte. Man darf vielmehr voraussagen, dass es auch dieses rothgelb oder gelb färben würde, wenn es darin vorhanden sein sollte und folglich dass es in rein blauem oder röthlich blauem Ultramarin wenigstens nicht in irgend erheblicher Menge vorkommen kann. Das darin enthaltene Schwefelmetall kann hiernach kein anderes als Schwefelaluminium sein. Zu dieser Ueberzeugung gelangt man u. A. schon durch ein näheres Eingehen auf die Einzelheiten der Entstehung des Ultramarins. Wenn dieser nämlich sich bilden kann durch das Aufeinanderwirken von wasserfreier kieselaurer Thonerde und wasserfreiem Schwefelnatrium bei Abschluss der Luft, und man in dem farbigen Produkte neben kieselaurer Thonerde kiesel-saures Natrium findet, so hat sich eine entsprechende Menge Natrium vom Schwefel getrennt und mit Sauerstoff verbunden, den es nur auf dem Wege der Wechselsetzung von einem Bestandtheile des Thones entnommen haben kann. Dieser Bestandtheil ist nicht die Kieselerde, denn schon Th. Leykauf<sup>1)</sup> führt an, dass man Ultramarinblau ohne Kieselerde erhalten könne. Dasselbe bestätigte dem Verf. der Director der Heidelberger Ultramarin-fabrik, Dr. Lippert, aus eigener Erfahrung, und Versuche, welche Verf. mit reiner Thonerde und reinem Schwefelnatrium angestellt hat, stimmen damit überein. Vom Eisen kann abgesehen werden, da es bekannt ist, dass es nicht zu den Ultramarin bildenden Bestandtheilen des Thones gehört. Folglich muss es die Thonerde sein, von der überdies nachgewiesen ist, dass sie, mit Schwefelnatrium zusammengeschmolzen, Schwefelaluminium bildet. Ritter<sup>2)</sup> folgert zwar aus seinen Versuchen gerade das Gegentheil, es ist jedoch leicht nachzuweisen, dass dieselben auch eine andere Deutung, als die er ihnen gegeben hat, un-gezwungen zulassen. Er liess nämlich bei etwa 300° Chlorgas auf weissen Ultramarin wirken und fand, dass sich nur wenig Chlornatrium, aber kein Chloraluminium bildete, „es sei denn, dass man lange und unmässig stark erhitze.“ Man kann hieraus, meint Ritter, „mit Sicherheit schliessen, dass der Schwefel des Ultramarins nur mit Natrium verbunden und ferner, dass im Ultramarin das Schwefelnatrium in wirklicher chemischer Verbindung mit dem Silicate vorhanden ist, da es sonst, gleich freiem Schwefelnatrium vollständig vom Chlor zersetzt werden müsste.“ Da nun den Chemikern täglich Fälle vorkommen, wo die Wirkung eines Reagens durch rein mechanische Einhüllung einer Substanz paralysirt wird, so dürfte man mit eben so grosser Wahrscheinlichkeit schliessen, dass das Schwefelnatrium von dem Silicate nur eingehüllt und dadurch vor der Zersetzung geschützt werde. In jedem Falle ist man berechtigt, die gleiche Immunität auch für das etwa vorhandene Schwefelaluminium vorauszusetzen, für dessen Abwesenheit der

1) Jahresbericht 1855 p. 116. (Thomas Leykauf, Prof. der Chemie an der königl. Industrieschule in Nürnberg, der Mitbegründer der fabrikmässigen Darstellung des Ultramarins in Deutschland, starb am 15. Septbr. 1871 in Nürnberg. 56 Jahre alt.)

2) Jahresbericht 1860 p. 234.

Versuch demnach keineswegs beweisend ist. Wenn dagegen bei stärkerem und länger fortgesetztem Erhitzen dennoch Chloraluminium auftritt, was Verf. auch eigenen Versuchen bestätigen kann, so liegt darin gerade ein Beweis für das Vorhandensein von Schwefelaluminium, da nur dieses, nicht aber die Thonerde durch Chlor unter den obwaltenden Umständen zersetzbar ist.

Kann nach alledem die Anwesenheit des Schwefelaluminiums im Ultramarin nicht mehr in Zweifel gezogen werden, so bleibt, bevor über die Constitution desselben eine klare Ansicht erlangt werden kann, die Frage zu erörtern, welche Farbe das Schwefelaluminium besitzt. Berzelius beschreibt es als eine schwarze Masse, auch Vincent<sup>1)</sup> hat es als schwarzes Pulver erhalten. Dagegen wird in Graham-Otto, auf Grund einer Angabe Fremy's<sup>2)</sup>, „le sulfure d'aluminium présente l'aspect d'une masse vitreuse fondue“ angenommen, es sei farblos. Dadurch war der Verf. in die Nothwendigkeit versetzt, es nach den verschiedenen Methoden selbst darzustellen. Durch Verbrennen von Aluminiumfolie in Schwefeldampf, der in einem Kolben entwickelt worden war, erhielt Verf. es nur einmal, aber mit den von Berzelius angegebenen Eigenschaften. Als Verf. dann, um sicherer arbeiten zu können, Aluminiumblech, spiralig aufgerollt, auf Porcellanschiffchen in einer Porcellanröhre erhitze, während durch dieselbe ununterbrochen und reichlich Schwefeldampf strich, fand nach einiger Zeit plötzlich ein lebhaftes Erglühen des Metalls statt und damit war die Operation beendet. Der grösste Theil des Metalls war nämlich zu Kugeln zusammengeschmolzen, die mit einer Rinde von Schwefelaluminium umgeben waren und dadurch vor der weiteren Einwirkung des Schwefeldampfes geschützt wurden. Letzteres war geschmolzen, von gelblicher Farbe und besass stellenweise einen blättrig krystallinischen Bruch. An der Luft liegend roch es nach Schwefelwasserstoff und zerfiel endlich wie gebrannter Kalk. Dieses Präparat zeigte überdies eine interessante Erscheinung beim Erhitzen in einer Atmosphäre von Stickgas. Es verlor nämlich Schwefel (von zwei zu verschiedenen Zeiten dargestellten Proben verlor die eine 20 Proc., die andere 16 Proc.), welcher bei der hohen Entstehungstemperatur, wie es scheint, nur mechanisch festgehalten und nun bei viel niedrigerer Temperatur in einem fremden Gase wieder abgegeben wurde. Nach diesem Erhitzen war seine Farbe grauweiss und seine Zusammensetzung entsprach der Formel  $Al_2S_3$ . So oft der Versuch in der eben angegebenen Art ausgeführt wurde, erhielt Verf. das Präparat stets in der Hauptsache von derselben Beschaffenheit; nur war bisweilen an verschiedenen Stellen eine schwärzliche Farbe bemerkbar. Durch Zusammenschmelzen von Thonerde, kohlensaurem Natron und Schwefel erhielt Verf. das Schwefelaluminium als schwarzes Pulver. Ebenso wenn Verf. den Versuch dahin abänderte, dass er mit reiner Oberfläche geschmolzenes Natrium zuerst mit Aluminium zusammenzuschmelzen versuchte und diese Masse nach dem Erkalten mit Schwefel erhitze. In beiden Fällen

1) Will's Jahresbericht 1857 p. 154.

2) Compt. rend. XXXVI p. 178; Ann. de Chimie et de Phys. (3) XXXVIII n. 312; Journ. f. prakt. Chemie LIX p. 11; Pharm. Centralbl. 1858 p. 113.

wurde das Schwefelnatrium durch absoluten Alkohol entfernt. Das Glühen von reiner Thonerde in Schwefelkohlenstoffdampf wurde auf Porzellanschiffchen vorgenommen, welche, um die Zersetzung des Schwefelkohlenstoffes möglichst zu vermeiden, auf Kohlenunterlagen gestellt waren. Bei der höchsten Temperatur, die man in einem grösseren Röhrenofen zu geben vermochte, erhielt man auch hier das Schwefelaluminium geschmolzen, einmal ganz farblos, mit einem schwarzen matten Ueberzuge, ein andermal gelblich gefärbt, mit einem dünnen graphitfarbigen Ueberzuge bedeckt. Bei weniger hoher Temperatur dagegen stellte es immer ein amorphes schwarzes Pulver dar, untermischt mit Kohlenstoff und unzersetzter Thonerde. Das Schwefelaluminium kann demnach, wie die Versuche des Verf.'s lehren, in zwei Modificationen existiren, wovon die eine ein amorphes schwarzes Pulver, die andere eine zusammenhängende farblose oder gelbliche Masse von krystallinischer Beschaffenheit darstellt. Das erstere entsteht bei niedriger Temperatur und kann, wie der Verf. durch den Versuch sich überzeugt hat, durch Erhitzen bis zum Schmelzen in die zweite Modification übergehen. Diese dagegen scheint überhaupt nur dann zu entstehen, wenn die kleinsten Theilchen der Substanz nicht an ihrer Vereinigung zu zusammenhängenden grösseren Theilchen gehindert werden.

Der Verf. wendet sich nun zur Besprechung der Hauptfrage, ob der Ultramarin eine wirkliche chemische Verbindung sei, wie vielfach angenommen wird. Wie naheliegend eine solche Annahme sein mag, so findet man doch bei eingehender Prüfung nicht, dass sie durch die That-sachen unterstützt wird. Schon C. G. Gmelin fand, dass bei der Darstellung des Ultramarins die Menge der Kieselerde bedeutend variiren könne; später wurde, wie schon erwähnt, erkannt, dass sie ganz entbehrlich sei. Vergleicht man alsdann die vorliegenden Analysen mit einander, so findet man nicht bloss bedeutende Differenzen zwischen denen des natürlichen und des künstlichen Ultramarins, auch die Zahlen für Produkte einer und derselben Fabrik weichen in der Mehrzahl der Fälle so sehr von einander ab, dass man an eine constante chemische Verbindung nicht wohl denken kann. Die dafür aufgestellten Formeln sehen denn auch verschieden genug aus. Eben so wenig wie die That-sachen sprechen dafür theoretische Betrachtungen, denn die Verbindung eines Schwefelmetalls mit einem Doppelsilicate (also einem Doppelsalze) ist, wenn auch nicht unmöglich, doch sehr unwahrscheinlich. Dass übrigens die Abweichung in der Zusammensetzung verschiedener Ultramarine nicht noch viel grösser ist, ja bei genauester Arbeit und Benutzung derselben Materialien in manchen Fabriken Produkte von sehr übereinstimmender Zusammensetzung erhalten werden können, dafür findet sich die Erklärung, sobald man die richtige Ansicht über den chemischen Vorgang bei der Aufeinanderwirkung von Schwefelnatrium und Thon gewonnen hat. Wenn es nämlich als gewiss angesehen werden darf, dass Schwefelnatrium wasserfreien Thon nur aufzuschliessen vermag in dem Maasse, als es im Stande ist, die Thonerde desselben umzusetzen, so begreift man, dass dieser Vorgang seine Grenze erreicht, sobald die Verwandtschaft der Kieselerde zur Thonerde mit der zersetzenden Wirkung des Schwefelnatriums

in's Gleichgewicht gekommen ist. Wahrscheinlich schwankt diese Grenze um geringe Beträge unter dem Einflusse verschiedener Zersetzungstemperaturen und sicher sind die quantitativen Resultate verschieden nach der Dauer des Processes, der Zusammensetzung des Thones und je nachdem das Hydratwasser an der Zersetzung Theil nimmt.

Aus diesen Betrachtungen geht hervor, dass der Ultramarin zwar kein Gemenge gewöhnlicher Art, sondern nach stöchiometrischen Verhältnissen gemischt ist, wie aber seine chemische Constitution aufzufassen sei, wird am besten an einem analogen Falle klar. Ein solcher ist die Verseifung der Fette durch Schwefelnatrium. Geht diese bei gewöhnlicher Temperatur vor sich, so weiss man, dass die Hälfte des Schwefelnatriums fettsaures Natron bildet, während die andere Hälfte in Schwefelwasserstoff-Schwefelnatrium übergeht. Beide Produkte befinden sich nebst dem frei gewordenen Glycerin neben einander, wie die Produkte der Ultramarinbildung, in stöchiometrischen Verhältnissen; aber in diesem Falle denken wir nicht daran, dass sie als Ganzes eine chemische Verbindung bilden könnten. Nach des Verf.'s Meinung ist dies für den Ultramarin ebenso wenig statthaft; jedenfalls nur von untergeordneter Bedeutung. Die blaue Farbe des Ultramarins, welche ja allein sein charakteristisches Merkmal bildet, ist in der That, theoretisch betrachtet, unabhängig von der chemischen Zusammensetzung, vielmehr nur bedingt durch das optische Verhalten der Mischungsbestandtheile. Vom praktischen Standpunkte dagegen ist die chemische Zusammensetzung insofern von äusserster Wichtigkeit, als sie die Entstehung einer eben so schönen, wie in gewisser Beziehung dauerhaften Farbe möglich macht. Wo aber im Uebrigen jene Grundbedingung erfüllt ist, da tritt das Blau auf bei Anwendung der verschiedensten Materialien. So entsteht es, wenn man feinsten Lampenruss, in angemessenem Verhältniss mit Milch zusammenrührt; wenn eisenhaltige Thonerde, gallertig oder trocken, mit Schwefelalkalien zusammengebracht wird; wenn man hinter eine weisslich trübe Glasfläche ein schwarzes Papier hält, oder ein Blatt schwedisches Papier mit Schwefelkohlenstoff getränkt und zwischen zwei Glasplatten gepresst auf schwarzes Papier legt u. s. w. Endlich hat der Verf. blau hervorgerufen, indem er die früher erwähnte Fritte aus kieselurem Natron, Schwefelnatrium und wenig Kalkphosphat mit gelbem Schwefelaluminium sehr innig zusammenrieb, dann über einem Gasgebläse kurze Zeit erhitze und endlich das Schwefelnatrium kalt auslangte. Alle diese Beispiele haben nur das Gemeinsame, dass eine weisslich trübe Grundmasse mit einem schwarzen Körper so zu sagen optisch gemischt ist, und gerade dies findet auch beim Ultramarin statt. Er besteht aus einer weissen Grundmasse, mit welcher schwarzes Schwefelaluminium in molecularer Vertheilung gemengt ist.

Die moleculare Vertheilung des Schwefelaluminiums folgt aus dem Entstehungsvorgange. Denn jedes Molekül dieser Verbindung wird gebildet, man kann sagen, inmitten eines Thonmoleküls und zugleich umgeben von drei gleichzeitig entstehenden Molekülen Natron, die, mit Kieselerde zu basischem Salze sich verbindend, zusammeneintern und die ganze Gruppe einhüllen. Dass hierbei auch überschüssiges Schwefelnatrium mit eingehüllt

werden kann, ist begreiflich. — Von der Existenz der weislich trüben Grundmasse (Verf. nennt die Ultramarinfritte) kann man sich leicht Ueberzeugung verschaffen, wenn man Thon und kohlensaures Natron, mit Weglassung des Schwefels, in den Verhältnissen des Ultramarinsatzes mischt und bei der Temperatur wie diesen erhitzt. Auch ist es möglich, sich darüber Gewissheit zu verschaffen, dass diese Fritte der im Ultramarin enthaltenen entspricht. Sie liefert nämlich in der That Ultramarin, wenn man sie in Schwefelkohlenstoffdampf zur Rothglut erhitzt.

Der Ultramarin stellt sonach das erste Beispiel seiner Art zu der oben illustrirten und täglich zu beobachtenden Erscheinung dar, denn bis jetzt hat man sie noch nie als die Ursache einer Körperfarbe erkannt. Eben so wenig hat sie, soviel dem Verf. bekannt, bis jetzt eine wissenschaftliche Erklärung gefunden, denn die Biot'schen Lehrsätze von Entstehung der Körperfarben sind zu viel umfassend, um im einzelnen Falle die Erklärung finden zu lassen. Wohl aber hat Göthe das Wesen derselben in einer empirischen Formel ausgedrückt: „Wird durch ein trübes, von einem Lichte erleuchtetes Mittel die Finsternisse gesehen, so erscheint uns eine blaue Farbe, welche immer heller und blässer wird, je mehr sich die Trübe des Mittels vermehrt, hingegen immer dunkler und satter sich zeigt, je durchsichtiger das Trübe wird, ja beim geringsten Grade desselben als schönstes Violett auftritt.“ Um nun ein Beispiel anzuführen, wie dieser Satz in der Ultramarinpraxis seine Bestätigung findet, erinnert Verf. daran, dass der aus Thonerde, ohne Kieselerde, dargestellte Ultramarin blassblau, der unter Zusatz eines Kieselerdeüberschusses erhaltene aber röthlichblau ist. Die Thonerde besitzt nun offenbar einen höheren Grad von Trübe, als das gewöhnlich im Ultramarin vorhandene Thonerde-Silicat, und wenn dem Thone, neben Flussmitteln, freie Kieselerde zugesetzt wird, so erhöht sich bekanntlich seine Schmelzbarkeit. Daraus folgt aber, dass die Trübung in einem solchen Falle geringer werden muss. Der verschiedene Grad der Trübung steht also in der That in einer unverkennbaren Beziehung zum Ton der Farbe und zwar übereinstimmend mit dem Göthe'schen Satze.

Eine wissenschaftliche Abhandlung über den blauen Ultramarin würde nicht vollständig sein, ohne Rücksichtnahme auf den weissen und grünen, die theoretisch vom ersten nicht getrennt werden können. Der weisse Ultramarin, dessen Existenz zuerst von Ritter<sup>1)</sup> bestimmt erkannt wurde, scheint der Erklärung die grösste Schwierigkeit zu bieten; doch ist diese leichter zu überwinden, als es den Anschein hat. Man könnte versucht sein, die Existenz des farblosen Schwefelaluminiums darin anzunehmen, wenn nicht unter dieser Annahme das Auftreten des grünen und blauen ohne annehmbare Erklärung bliebe. Zu einer bessern und, wie Verf. glaubt, richtigen Erklärung bieten die vergleichenden Untersuchungen von Ritter und Stölzel die Mittel. Durch diese steht fest, dass 1) der grüne Ultramarin weniger Natron als der blaue, und dieser weniger als der weisse enthält; 2) der Schwefelgehalt des blauen Ultramarins geringer ist als der des grünen.

1) Jahresbericht 1860 p. 227.



Mit andern Worten, dass der Uebergang des weissen Ultramarins in grünes eine Abgabe von Natron, des grünen in blauen eine Abgabe von Natron und Schwefel begleitet. Daraus folgt, dass im weissen Ultramarin eine gewisse Menge Einfachschwefelnatrium enthalten sein muss, welches bei Uebergang in den grünen sich in Doppelschwefelnatrium verwandelt, dass schliesslich bei der Entstehung des blauen gänzlich abgeschieden wird. Das Schwefelnatrium besitzt eine dunkel fleischrothe Farbe, die dem Blau complementär, daher im Stande ist, letzteres auszulöchen. Ob es im weissen Ultramarin chemisch mit dem Schwefelaluminium verbunden ist oder nicht, lässt sich vor der Hand noch nicht mit Sicherheit entscheiden. Für die optische Wirkung ist es nicht von wesentlichem Einflusse. Der grüne Ultramarin entsteht — nach der Ansicht des Verf.'s — aus dem weissen dadurch, dass das Natriumsulfuret in Bisulfuret übergeht, wodurch die Verbindung (bez. die auslöschende Wirkung) aufgehoben und durch Mischung von Blau und Gelb eine grüne Farbe erzeugt wird (zugleich Grund, weshalb in rein blauem Ultramarin diese Verbindung nicht vorkommen kann).

In seiner zweiten Abhandlung über das Ultramarin bespricht W. Stein<sup>1)</sup> die vermeintliche Unfähigkeit des Kali zur Ultramarinbildung. Schon C. G. Gmelin erwähnt, dass es ihm nicht gelungen sei, Ultramarin zu erhalten, wenn er statt Natron Kali zur Darstellung verwendete. Ritter hat später die Angabe Gmelin's bestätigt. Für diese Thatsachen hat nun der Verf. durch Versuche die richtige Erklärung zu finden gesucht. Zuerst wurde aus 1 Theil Meissner Thon und 1,4 Theilen kohlen saurem Kali (als dem Aequivalent für die gewöhnlich angewendete Natronmenge) eine Fritte bereitet. Dieselbe war milchweiss und stimmte im Aeussern mit der Natronfritte überein, liess also voraussetzen, dass ihr optisches Verhalten das Entstehen der blauen Farbe nicht verhindern werde. Es kam nun darauf an, zu untersuchen, ob das Schwefelkalium unter den Bedingungen wie das Schwefelnatrium im Stand sei, aus der Thonerde Schwefelaluminium zu bilden. Zu dem Ende wurde 1 Theil eisenfreie Thonerde mit 6 Theilen eisenfreiem kohlen saurem Kali und ebenso viel Schwefel über Kohlenfeuer sowol als über dem Gasgebläse erhitzt. Die orangefarbige Fritte wurde, mit warmem Wasser aufgeweicht, auf ein Filter gebracht und der blaugrüne Rückstand kalt ausgewaschen, bis das Wasser nicht mehr alkalisch reagirte. Ein Theil desselben wurde dann im Vacuum getrocknet, ein anderer Theil mit Wasser übergossen und in dem verstopften Trichter stehen gelassen. Nach 12 Stunden war der erstere an der am schnellsten getrockneten Oberfläche noch grünlich gefärbt, im Innern farblos. Der letztere war gleichfalls farblos und ein über den Trichter gelegtes, mit Bleilösung betupftes Papier liess erkennen, dass sich Schwefelwasserstoff entwickelt hatte. Dieser Versuch wurde mehrmals, u. A. auch mit Anwendung von oxal saurem Kali anstatt des kohlen sauren (um Eisen sicherer auszu-

1) W. Stein, Journ. f. pract. Chemie III p. 137; Dingl. Journ. CC p. 308; Polyt. Centralbl. 1871 p. 515; Chem. Centralbl. 1871 p. 241; Deutsche Industriezeit. 1871 p. 205; Chemic. News 1871 Nr. 596 p. 204.

schliessen) mit gleichem Erfolg wiederholt. Die beobachtete Farbe muss demnach derselben Ursache, welche bei Anwendung von Natrium wirksam ist, nämlich der Bildung von Schwefelaluminium, zugeschrieben werden. — Der folgende Versuch lässt darüber keinen Zweifel übrig. In einer Porcellanröhre wurden zwei Schiffchen von Porcellan auf Kohlenunterlage, wovon das eine mit der oben erwähnten milchweissen Kalifritte, das andere mit einer ebenso beschaffenen Natronfritte gefüllt war, bis zur hellen Rothglut 2 Stunden lang im Schwefelkohlenstoffdampf erhitzt und zuletzt bei Abschluss der Luft erkalten gelassen. Nach Beendigung des Versuches zeigten beide Proben ein sehr ähnliches Aussehen; sie waren sehr stark zusammengebacken, durch und durch schwarz, äusserlich glänzend und mit abgelagertem Kohlenstoff bedeckt. So ähnlich indessen ihr Aussehen, so verschieden war ihr Verhalten gegen Wasser. Die Natronfritte färbte letzteres weder kalt noch beim Erwärmen, wobei nur Spuren von Schwefelwasserstoff entwickelt wurden. Die Kalifritte dagegen färbte das Wasser schnell gelb und entwickelte beim Erwärmen lebhaft Schwefelwasserstoff. Es war also Schwefelaluminium und zwar in solcher Menge gebildet worden, dass es die Masse schwarz färbte. Sie erweichte dabei schneller und vollständiger als die Natronfritte und hinterliess endlich einen stellenweise farblosen, in der Hauptmasse aber schmutzigrünlichen Rückstand, während die Natronfritte ihre ursprüngliche Farbe unverändert behielt. Dieser Versuch beweist nicht blos, dass das Kali gegenüber der Thonerde sich dem Natron gleich verhält; er zeigt auch, was für den vorliegenden Fall noch viel wichtiger ist, dass das Kali-Thonerdasilicat vom Wasser stark angegriffen wird und darum nicht fähig ist, das von ihm eingeschlossene Schwefelaluminium vor der Zersetzung zu schützen. Da er indessen nicht unter den bei der Ultramarinbereitung obwaltenden Umständen dargestellt war, so wurde auch noch 1 Theil Meissner Thon mit 2 Theilen Schwefelkalium innig gemenzt und wie ein gewöhnlicher Ultramarinsatz erhitzt. Die an einzelnen Stellen deutlich grün gefärbte Fritte wurde zur Hälfte mit Wasser, zur Hälfte mit Weingeist von 80 Proc. warm ausgewaschen. Von ersterer verblieb ein schon im feuchten Zustand ungefärbter Rückstand; der von der zweiten Hälfte war feucht blaugrün, verlor jedoch seine Farbe beim Trocknen in mässiger Wärme. Der Weingeist war aus dem Grunde angewendet worden, weil er das Schwefelaluminium weniger rasch zersetzt, und es auf diese Weise möglich wurde, zu constatiren, ob Ultramarin sich überhaupt gebildet hatte. — Das Verhalten des Kali-Thonerdasilicat im vorliegenden Fall stimmt mit den Erfahrungen überein, welche über die Hygroskopicität des Kaliwasserglases, sowie kalireicher Gläser überhaupt bekannt sind, und es erklärt sich daraus das abweichende Verhalten des Kali bei der Ultramarinbereitung auf eine einfache Weise.

W. Stein<sup>1)</sup> bringt einige Notizen über die Schwefelbestimmung im Ultramarin. Der Schwefelgehalt des Thonerdeultramarins lässt sich, wie Verf. schon früher gezeigt hat, mittelst arseniger Säure in der

1) W. Stein, Journ. f. prakt. Chemie 7

von ihm angegebenen Weise quantitativ bestimmen und zwar leuchtet ein, dass dies mit demselben Grade von Genauigkeit möglich sein muss, der den Arsenbestimmungen in Form von Schwefelarsen zukommt. Es genügt dieser auch für eine derartige Analyse vollständig. Wenn Verf. dessenungeachtet <sup>1)</sup> ganz besonders den Kupfervitriol oder an dessen Stelle das Kupferchlorid empfohlen habe, so geschah dies theils aus dem Grunde, weil diese Bestimmung in neutraler Lösung ausgeführt werden kann, theils weil er fürchtete, es möchte bei Anwendung von Kupfervitriol etwas schweflige Säure mit dem Schwefel unlöslich gemacht werden, was durch Anwendung von Kupferchlorid verhindert werden könnte. Als er jedoch mit Hilfe dieses Reagens die Bestimmung auszuführen versuchte, erhielt er keine übereinstimmenden Resultate und fand den Grund davon darin, dass auch das Schwefelkupfer selbst vom Kupferchlorid in schwefelsaures Kupferoxyd verwandelt wird. Das Kupferchlorid eignet sich daher in der That nicht zu dem angegebenen Zwecke. Dagegen hat sich Verf. überzeugt, dass der Kupfervitriol unbedenklich benutzt werden kann, es müsste denn der Ultramarin einen ungewöhnlich hohen Gehalt an schwefliger Säure besitzen. Ein Ultramarin z. B., welcher mit arsenigsaurem Natron zersetzt wurde, lieferte 9,8 Proc. Schwefel, mit Kupfervitriol zersetzt, 10,0 Proc.

C. Fürstenau <sup>2)</sup> (in Herzogenbusch) bringt mit Bezugnahme auf sein Buch über Ultramarinfabrikation <sup>3)</sup> einige Notizen über die Zusammensetzung des Ultramarins. Mikroskopische Untersuchungen haben nämlich später dem Verf. gezeigt, dass das Ultramarin keine homogene Farbe ist. Dasselbe enthält: 1) eine blau gefärbte, glasartig gesinterte Masse; 2) lebhaft dunkelblau gefärbte Körner, von denen die gröberen einen weissen Kern haben; 3) unangegriffenes Kaolin und ungefärbte, emailartige Substanz. Die nicht gefärbten Bestandtheile unter Nr. 3 hat Verf. nicht blos bei seinen Farben, sondern auch in den besten Nummern der berühmtesten Fabriken gefunden. Unter solchen Umständen konnte eine chemische Analyse wenig nützen. Verf. stellte sich daher die Aufgabe, erst die einzelnen fabrikmässigen Manipulationen so zu vervollkommen, dass er sicher war, aus einem bestimmten Gemenge auch das Beste zu erhalten, was daraus zu machen ist, und dass die unter Nr. 3 erwähnten Gemengtheile so vollständig als möglich beseitigt wurden; dann suchte er Ultramarin darzustellen, welches entweder fast ganz aus den dunklen blauen Körnern bestand oder nur äusserst wenig davon enthält. Nachdem er beide Ziele erreicht hatte, erhielt er bei der Analyse constante Resultate. Die so erhaltenen Ultramarine bildeten zwei Reihen, welche sowol in der Farbe als in den chemischen Eigenschaften verschieden waren. Die einen waren rein blau und nicht alaunfest, die anderen violettblau, bei gleicher Feinheit viel dunkler und sehr gut alaunfest; letztere

1) Dieser Jahresbericht p. 328.

2) C. Fürstenau, Dingl. Journ. CCI p. 176; Polyt. Centralbl. 1871 p. 1186; Chem. Centralbl. 1871 p. 533; Reimann's Färbezeitung 1871 Nr. 35 p. 277; Türschmidt's Notizblatt 1871 p. 281; Chemic. News 1871 Nr. 619 p. 169.

3) Jahresbericht 1863 p. 334.

bestanden beinahe ganz aus oben erwähnten dunkelblauen Körnchen. Beide sind ganz bestimmte Silicate, und es ist ihm bis jetzt nur eine Sorte englischen Kaolins vorgekommen, welche gerade für die eine Art von Ultramarin paaste; andere Kaoline müssen entweder unter einander oder mit Sand, Infusorienerde etc. nach den gefundenen Formeln gemengt werden. Nur mit diesen Silicaten erhält man reines Ultramarin ohne Abfall; alle anderen Gemenge geben Veranlassung zu nicht blau gefärbten Substanzen, die sich neben dem Ultramarin bilden. (Die Analysen hat der Verf. nicht mitgetheilt. D. Red.)

Ueber die Einwirkung von feuchtem Ultramarin auf Silber theilt J. N. Braunschweiger<sup>1)</sup> schätzbare Beobachtungen mit. Er bemerkt nämlich wiederholt, dass Silber durch Papier, welches mit Ultramarin gefärbt war, gebräunt, resp. geschwärzt wurde. Der erste Fall betraf eine ansehnliche Zahl in Pappe gebundener Bücher, die mit blauem Glanzpapier überzogen und bei denen sowol der Schnitt wie die auf dem Deckel angebrachten Verzierungen mittelst Blattsilbers hergestellt waren. Bekanntlich wird bei derartiger Versilberung der Schnitt des Buches mit Eiweiss überstrichen, hierauf mit Blattsilber belegt und dann geglättet. In ähnlicher Weise überstreicht man die auf dem Deckel zu verzierenden Stellen mit Eiweiss oder sehr feinem Leim, belegt dann dieselben mit Blattsilber und drückt auf letzteres den erwärmten Stempel. Im fraglichen Fall waren die fertigen Bücher partienweise aufeinandergelegt und in einem unbewohnten, reinlichen und trockenen Zimmer aufbewahrt worden. Aber schon nach vierundzwanzig Stunden bemerkte man, dass die Verzierungen des Deckels, sowie jene Streifen des Schnittes, welche unmittelbar an das blaue Papier grenzten, bräunlich bis schwarzbraun, stellenweise schillernd waren. Der Buchbinder glaubte, dass das fragliche Blattsilber, welches er zur Verzierung benutzte, mit Kupfer versetzt sei. Verf. überzeugte sich aber, dass beim Lösen mehrerer Blättchen des fraglichen Silbers in Salpetersäure und Uebersättigen mit überschüssiger Ammoniakflüssigkeit keine Spur einer Reaction auf Kupfer eintrat. Die weitere Vermuthung, dass durch die erwärmten Stempel das schwefelhaltige Eiweiss oder der etwas Schwefel enthaltende Leim eine gewisse Alteration erlitte und dadurch das Blattsilber in ähnlicher Weise gebräunt würde, wie etwa der silberne Löffel durch Eiersuppe u. dergl. gebräunt wird, konnte wol nicht angenommen werden, da Silberverzierungen auf Papier, das mit anderen blauen Farbstoffen gefärbt ist, keine derartige Veränderung erleiden. Es blieb daher nur die Vermuthung übrig, dass das Papier mit Ultramarin gefärbt sei und dieses die Ursache dieser Reaction sein könne, was denn auch durch nachfolgende Versuche seine Bestätigung fand. Auf sechs Glasplättchen wurde je ein Silberplättchen des fraglichen Blattsilbers

1) J. N. Braunschweiger, Bayer. Industrie- u. Gewerbebl. 1871 p. 159; Dingl. Journ. CCII p. 177; Polyt. Centralbl. 1871 p. 1249; Polyt. Notizbl. 1871 p. 254; Chem. Centralbl. 1871 p. 534; Fürther Gewerbezeit. 1871 p. 55; Deutsche Industriezeit. 1871 p. 305; Hess. Gewerbebl. 1871 p. 246; Chemic. News 1871 Nr. 613 p. 98.

ausgebreitet und dann auf Nr. 1 Bergblau, auf Nr. 2 Indigo, auf Nr. 3 Lakmus, auf Nr. 4 Smalte, auf Nr. 5 Berlinerblau und auf Nr. 6 Ultramarin gebracht. Von diesen möglichst reinen Farbstoffen wurde je eine Messerspitze voll in feinem gepulverten Zustand verwendet und jede der sechs Proben, mit einigen Tropfen destillirten Wassers befeuchtet, 24 Stunden liegen gelassen. Nach dieser Zeit zeigte nur das mit Ultramarin bedeckt gewesene Silberplättchen einen braunen, theilweise schillernden Fleck. Diese Reaktion tritt offenbar durch den Schwefelgehalt des Ultramarins, durch Bildung von Schwefelsilber ein, mag man sich nun im Ultramarin den Schwefel in Form von einer Schwefelnatriumverbindung oder nach Stein's Hypothese in Form von Schwefelaluminium denken. Als zum Einband der Bücher statt des Ultramarinpapiers mit Berlinerblau gefärbtes Glanzpapier verwendet wurde, behielten Schnitt und Verzierungen ihren Silberglanz. Der zweite Fall, wo Silber durch Ultramarinfarben angegriffen wurde, begegnete einem Gürtler. Derselbe schickte mehrere versilberte Gegenstände, in verschiedenes Papier verpackt, worunter sich auch mit Ultramarin gefärbte Blätter befanden, zu einer Ausstellung. Beim Auspacken waren die in Ultramarin verpackten Gegenstände beinahe vollständig gebräunt, während die in anderes Papier verpackten Gegenstände ihren weissen Metallglanz besaßen. — Um übrigens solches mit Ultramarin gefärbtes Papier zu erkennen, braucht man nur irgend eine Stelle des letztern mit einem Tropfen Salzsäure zu befeuchten. Ultramarinfarbstoff wird unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff zerstört und es entsteht ein gelblich weisser Fleck, während Smalte, Berlinerblau, Indigo unverändert bleiben. Bergblau wird durch Salzsäure unter Aufbrausen sogleich in Gelb verwandelt, und Lakmusblau nimmt eine rothe Farbe an.

W. Stein<sup>1)</sup> giebt Beiträge zur Theorie der Körperfarben. Zur Aufstellung einer umfassenden Theorie der Körperfarben fehlen zwar zur Zeit noch die wichtigsten Unterlagen; eine theoretische Erklärung der wenigen von dem Verf. constatirten Thatsachen auf diesem Gebiete glaubt er dessennungeachtet versuchen zu dürfen. Verf. geht dabei von der mehr und mehr Boden gewinnenden Ansicht aus, dass das Licht, ähnlich der Wärme, nur eine besondere Art der Atombewegung ist. Wärme und Licht können nun, wie die Erfahrung lehrt, unter Umständen in einander übergehen, welche es wahrscheinlich machen, dass ihre Verschiedenheit in der grössern oder geringern Schnelligkeit und Regelmässigkeit der Bewegung beruht. Führt man z. B. einem festen Körper eine viel grössere Menge von Wärme zu, als zur Ausdehnung in Form von Kraft verbraucht wird, so dient der Ueberschuss dazu, die Atome in immer schnellere Bewegung zu versetzen, bis die sogenannte Weissglut eingetreten ist, was unzweifelhaft in dem auf einander folgenden Auftreten von verschiedenfarbigem Lichte sich erkennen lässt. Dieser Uebergang von Wärme in Licht ist höchst wahrscheinlich die hauptsächlichste Ursache des Wärmeverlustes, der durch die sogenannte strahlende Wärme stattfindet. Es erscheint wenigstens *a priori* als nothwendig,

1) W. Stein, Journ. f. prakt. Chemie 1871 IV p. 276; Dingl. Journ. CCII p. 544; Chem. Centralbl. 1871 p. 730.

dass die in Licht übergehende Wärme als solche ebenso verschwindet, wie diejenige, welche eine Umwandlung in Kraft erleidet. Wie in dem angeführten Beispiele Wärme in Licht, so geht umgekehrt Licht in Wärme über, wenn ein weissglühender Körper langsam erkaltet, indem die schnelleren Schwingungen des weissen Lichtes in die langsameren des gelben und rothen Lichtes übergehen, bis zuletzt auch dieses verschwindet. Die Ansicht, von der Verf. ausgegangen ist, nöthigt zu der naturgemässen Annahme, dass die Atmosphären der Sonne und der Planeten im Zusammenhange stehen. Die von der selbstleuchtenden Sonne ausgehenden Schwingungen theilen sich den leicht beweglichen Atomen der Planetenatmosphären mit und treffen schliesslich auf Körper, deren Atome schwerer beweglich sind. Von diesen werden sie in der Hauptsache entweder unverändert oder mit verändertem Tempo zurückgeworfen (undurchsichtige weisse oder farbige Körper), oder sie werden aufgenommen und mit gleicher oder modificirter Bewegung fortgepflanzt (durchsichtige farblose oder farbige Körper). Einfacher dürfte man vielleicht sagen, die Atome der von den genannten Schwingungen erregten Körper garathen entweder in stehende oder fortschreitende Wellenbewegung. Dass die Atome der Luft und gasförmiger Körper überhaupt vorzugsweise geeignet sein müssen, in Lichtschwingungen versetzt zu werden, lässt sich aus der Natur der Gase folgern. Damit scheint jedoch nicht im Einklang zu stehen, dass ihnen die Fähigkeit, leuchtend zu werden, abgeht. Indessen ist der Widerspruch nur ein scheinbarer. Wenn es nämlich keines Beweises bedarf, dass die Lichtschwingungen eines einzelnen Atomes für uns unmerkbar sind, da wir sonst die Atome sehen würden, so folgt von selbst, dass zur Hervorbringung einer Lichtwirkung die vereinigten Schwingungen von Atomenaggregaten erforderlich sind, welche auf einem Raume zusammenwirken, der in einem bestimmten Verhältnisse zur lichtempfindlichen Oberfläche unseres Sehorganes steht. Nur solche Aggregate sind mit blossen Auge sichtbar und werden optische Moleküle genannt. Ist nun der Abstand der einzelnen Atome eines Körpers von einander so gross, dass die erforderliche Anzahl derselben auf jenem Raume nicht zur Wirkung kommen kann, so ist der Körper nicht fähig, optische Moleküle zu bilden, er ist überhaupt nicht sichtbar. Dies ist der Fall mit der Luft und den incoërcibeln Gasen überhaupt. Die optischen Moleküle bilden die kleinsten Grössen, welche bei Beurtheilung der Körperfarben in Betracht kommen können und man hat deren elementare und zusammengesetzte (gemischte) zu unterscheiden. Hervorzuheben ist hierbei zugleich, dass die Molekularfarbe häufig verschieden ist von der Körperfarbe, doch soll darauf jetzt noch nicht näher eingegangen werden. Die gemischten Moleküle sind entweder atomistisch (chemisch verbunden) oder molekular gemischt. Nur mit den letzteren, welche der Forschung am zugänglichsten sind, hat sich Verf. bis jetzt beschäftigt. Dieselben sind entweder Gemische von farbigen mit andersfarbigen, oder von farbigen mit weissen Molekülen. Die Veränderungen, welche

Dagegen bieten die Mischungen dreitheiliger Farben mit Weiss ein um so grösseres Interesse dar, als die dabei vorgehenden Veränderungen bis jetzt unerklärlich waren.

Zu den dreitheiligen Farben gehören Braun und Schwarz, denn sie enthalten, wie das Weiss, die farbigen Elemente Blau, Gelb und Roth, nur in verschiedener quantitativer Mischung. Streng genommen muss hiernach auch das Weiss als dreitheilige Farbe aufgefasst werden und zwar ist es die neutrale Mischung der genannten Elementarfarben, während im Braun das Roth oder Gelb, im Schwarz das Blau vorherrscht. Man ist zwar gewöhnt, das Schwarz nur als Mangel an Licht anzusehen und für das Interferenzschwarz mag dies zugegeben werden, für das Schwarz als Körperfarbe aber ist es nicht der Fall. Mangel an Licht ist dieses nur insofern, als ihm etwas zur Ergänzung des weissen Lichtes fehlt, d. h. in demselben Sinne, wie jedes farbige Licht. Wie man mit Hülfe der Farbenscheibe Weiss durch innige Mischung seiner Elemente herstellen kann, so lässt sich auch das Schwarz mischen und wird thatsächlich schon längst in der Färberei durch eine Mischung seiner Elemente im richtigen Verhältnisse erzeugt. Noch directer erhielt der Verf. Schwarz mit Hülfe von Mineralfarben, indem er u. a. 4,5 Grm. Ultramarinblau, 6,0 gelbes Uranoxyd und 1,0 Mennige mit Wasser oder Weingeist zu einem Brei anrührte. Jeder, dem Verf. diese Mischung im nassen Zustande zeigte, erkannte sie für Schwarz an; trocken jedoch hatte sie nur eine schmutzig violette Farbe. Die Erklärung dieser Erscheinung scheint darin zu liegen, dass von den Bestandtheilen der, nur körperlichen trockenen Mischung die Farbenschwingungen zum Theil einzeln zum Auge gelangen. Indem sie aber auf die Atome des Wassers oder Weingeistes übertragen werden, vereinigen sich die verschiedenen Bewegungen zu einer einzigen mittleren, die nun allein auf das Auge wirkt. Das Wasser vermittelt die molekulare Mischung. Wie nun im Thonerdeultramarin — nach des Verf.'s Anschauungsweise — das schwarze Schwefelaluminium mit dem weissen Silicate, oder im Kobaltultramarin das schwarze Kobaltoxyd mit der weissen Thonerde eine blaue Farbe liefert, so ging auch das obige Gemisch in Blau über, wenn er einen weissen Körper, nämlich kohlensauren Baryt oder Schwerspath mit Wasser dazu mischte. Durch molekulare Mischung von Schwarz mit Weiss wird also, wie hieraus ersichtlich ist, ersterem Gelb und Roth entzogen und dies erklärt sich, wie ich glaube, am einfachsten auf folgende Weise: Schwarz und Weiss stellen zwei verschiedene Arten der Bewegung dar, welche in dem Gemische mit einander in Wechselwirkung treten und von denen thatsächlich die dem Weiss entsprechende vorherrscht. Unterliegen diese Bewegungen, wie nicht zu bezweifeln ist, denselben Gesetzen, wie alle andern, so müssen sie sich zu einer Resultante vereinigen, welche nach der Seite der vorherrschenden Bewegung fällt. In Folge dessen treten die vorhandenen chromatischen Aequivalente (d. h. die zu Weiss sich ergänzenden relativen Mengen von Blau, Gelb und Roth) zu Weiss zusammen, neben welchem nun nur das überschüssige Blau übrig bleibt. Während also bei Mischung von Weiss mit einer einfachen oder zweitheiligen Farbe in jedem Falle, mit einer dreitheiligen bei nur körper-

licher Mischung, nur eine Verdünnung, eine Erhöhung des Tones eintritt, findet im letzteren Falle bei molekularer Mischung zugleich eine Zerlegung der Farbe statt, indem die äquivalenten Mengen von Blau, Gelb und Roth sich zu Weiss ergänzen oder ausgelöscht werden. Daraus folgt, dass Braun unter diesen Umständen, je nach seiner Varianz, Roth, Orange oder Gelb wird liefern müssen. Es ist ferner klar, dass Mischfarben entstehen, wenn an Stelle des reinen Weiss ein Gemisch von Weiss mit Gelb oder Roth genommen wird. Auf diese Weise erklärt sich die Entstehung von Grün durch molekulare Mischung von schwarzem Kobaltoxyd mit Zinkoxyd, welches im geglühten Zustande eine aus Weiss und Gelb gemischte Farbe besitzt.

### Alaun und Aluminate.

C. Keferstein<sup>1)</sup> bringt über die Entwicklung der Kryolithindustrie<sup>2)</sup> folgende Notizen. Nachdem die Möglichkeit der Verarbeitung des Kryoliths auf Soda und Alaun durch Versuche dargethan worden war, war die nächste und nicht ganz leichte Aufgabe, den Kryolith von Grönland in genügender Menge herbeizuschaffen. Die grönländischen Produkte werden nämlich ausschliesslich von der dänischen Regierung in den Handel gebracht, da Handelsverkehr mit Grönland Privaten nicht gestattet ist. Endlich wurde gestattet, eine Schiffsladung zu brechen, und so kam die erste Schiffsladung im Jahr 1856 nach Europa und wurde zu Christiansdal und Hadersleben auf der Fabrik der Herren Theobald Weber & Co. verarbeitet, welche Firma im folgenden Jahr die Fabrik Oresund bei Kopenhagen baute und auch die Förderung und den Verkauf des Kryolith erwarb. Im Jahr 1864, nachdem im Zollverein in Harburg, Ludwigshafen a. Rh., Goldschmieden bei Deutsch-Lissa, auch vorübergehend in Berlin und Saarau in Schlesien, ausserdem in Warschau und Amsterdam, bald darauf in Nordamerika<sup>3)</sup> Sodafabriken mit einem jährlichen Bedarf von ca. 200,000 Ctr. entstanden waren, ging der Kryolith-Bruch und Vertrieb an die in Kopenhagen gestiftete „*Kryolith Mine og Handels-Selskabet*“ über, während die Kopenhagener Fabrik dem Weber'schen Hause bis 1869 blieb, seitdem im Besitz der Hrn. Hagemann und Jörgensen sich befindet. Die Förderung, sowie die Heranschaffung des Erzes sind mit erheblichen Schwierigkeiten verknüpft, denn nur in der Zeit von April bis October ist die Küste Grönlands für Schiffe zugänglich. Bis jetzt hat man das Lager bei Ivigtut auf keiner Stelle durchbohrt; anfangs wurde nur unter freiem Himmel gebrochen, später sind kleine gedeckte Brüche und hauptsächlich ein senkrechter Schacht benutzt worden, um Versuchsbohrungen anstellen zu können und im Winter den Leuten die Arbeit möglich zu machen, denn die offenen Brüche sind dann vom Schnee gedeckt und unzugänglich. Der Schnee ist der ärgste

1) Deutsche Industriezeit. 1870 n. 499



Feind der Arbeit; die Kälte stört gar nicht. Der Kryolith wird mit Pulver ausgesprengt in kleine Blöcke zerschlagen und sortirt, auch von groben Einsprengungen fremder Erze, wie Schwefelkies und Bleiglanz, auch Quarz, nach Möglichkeit befreit, wodurch erzielt wird, dass der Kryolith als Handelswaare für die Soda-Alaun-Fabriken einen Reingehalt von 85 bis 90 Proc. erhält. Das Brechen geschieht bedeutend unter dem Niveau der See; zur Auspumpung des Wassers werden auch Dampfmaschinen verwendet, doch stellen sich die zur Fenerung dieser Maschinen nöthigen Steinkohlen nicht sehr theuer, weil die Schiffe solche als Ballast mitnehmen, da andere Ladung nach Grönland nicht zu finden ist. Die Arbeiter, ca. 50 Mann, erhalten guten Lohn, und wenn man dazu annimmt, dass sie einen nicht unbedeutenden Theil auf der Hin- und Rückreise zubringen, da im Winter die Zahl der Arbeiter beschränkt ist, so kann man den Schluss ziehen, dass der Kryolith nicht allzu billig geliefert werden kann. Die Kryolith Mine og Handels-Selskabet in Kopenhagen, welcher seit dem 1. Januar 1865 das ausschliessliche Recht auf das ganze Kryolith-Areal für die Dauer von 20 Jahren gegen eine Abgabe von ein Fünftel des jährlich verschifften Quantum Kryolith oder dessen Werth an die dänische Regierung verliehen ist, liefert an die Soda-Alaun-Fabriken bei contractlicher Abnahme von jährlich 10 bis 20,000 Ctr. den Kryolith von einem Reingehalt von 95 Proc. zum Preis von  $2\frac{1}{2}$  Thlr., von 85 bis 90 Proc. zum Preis von  $2\frac{1}{4}$  Thlr. pro Ctr. franco Hafen zwischen Havre und Stettin. Zur Zeit liegt die interessante Kryolith-Industrie in Europa darnieder, weil bei genannten Preisen des Rohmaterials und bei den durch die englische Concurrenz so sehr gewichenen Preisen der aus Kochsalz dargestellten Soda nicht mit Vortheil zu arbeiten ist; auch die seit wenigen Jahren ausgebreitete Gewinnung von Thonerde aus dem billigen Mineral Bauxit<sup>1)</sup> beeinträchtigt die Fabrikation. Doch behalten die beiden Produkte, Soda wie concentrirter Alaun, gerade aus Kryolith für viele technische Zwecke stets ihren Werth, weil sie rein und der Alaun eisenfrei geliefert werden können, was aus anderen erwähnten Rohmaterialien schwierig zu erreichen ist.

Smith<sup>2)</sup> lieferte eine Beschreibung der fabrikmässigen Verarbeitung des Kryoliths nach Thomsen's Verfahren<sup>3)</sup>.

R. Hasenclever<sup>4)</sup> bringt in seiner Arbeit über Röstung schwefelhaltiger Erze Details über die in Belgien übliche Methode der Alaunfabrikation nach Laminne's Patent (durch Einleiten der beim Rösten sich bildenden schwefligen Säure in Alaunschiefer). Siehe Seite 209.

P. Spence<sup>5)</sup> liess sich die Fabrikation von Alaun aus

1) Jahresbericht 1864 p. 20, 22, 268, 272; 1865 p. 323; 1867 p. 267; 1870 p. 229.

2) Smith, Chem. News 1871 Nr. 602 p. 271; Chem. Centralbl. 1871 p. 406.

3) Jahresbericht 1863 p. 339.

4) R. Hasenclever, Zeitschrift des Vereins deutscher Ingenieure 1870 XIV p. 705; Dingl. Journ. CXCIX p. 285; Poly. Centralbl. 1871 p. 305.

5) P. Spence, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1871 p. 133; Dingl. Journ. CC p. 419; Poly. Centralbl. 1871 p. 326.

**Rodondo-Phosphat** (für England) patentiren. Der Patentinhaber nimmt als Grundmaterial ein in Westindien sich findendes Mineral, welches unter dem Namen „Rodondo-Phosphat“ bekannt ist und aus Thonerde und Phosphorsäure mit etwas Eisen besteht. Das Mineral wird klein gepocht, mit Kohle in Kalköfen bis zur Rothglut erhitzt und sodann in bleiernen Pfannen mit Schwefelsäure von 1,6 Dichte übergossen. Um das Auflösen zu beschleunigen, leitet man Dampf in die Mischung. Die Menge der Schwefelsäure hängt von dem Thonerdegehalte des Minerals ab. Nach eingetretener Auflösung wird die Flüssigkeit mit Wasser bis auf 1,45 Dichte verdünnt und dann in geschlossene Bleigefässe gebracht, in welche ein Strom von Ammoniakgas geleitet wird. Das Ammoniak wird durch Destillation von bei der Gasfabrikation gewonnenen ammoniakalischen Flüssigkeiten dargestellt. Auf eine Tonne Mineral werden, je nach dem Thonerdegehalte, 600 bis 900 Gallonen dieser Gaswässer verwendet. Nachdem die erforderliche Menge von Ammoniak in die Lösung destillirt worden, wird diese absetzen gelassen, darauf in Bleipfannen abgezogen und hier krystallisirt. Die Mutterlaugen, welche nunmehr Phosphorsäure mit kleinen Mengen von schwefelsaurer Thonerde, Eisenvitriol und schwefelsaurem oder phosphorsaurem Ammon enthalten, können nach Eindampfen oder sonst gesigener Behandlung für Düngezwecke verwendet werden.

J. B. Spence<sup>1)</sup> liess sich (in England) ein Patent auf die Fabrikation von Natronalaun ertheilen. Das Neue darin ist, dass er die Lauge so weit abdampft, dass dieselbe beim Erkalten zäh und amorph erscheint; sie geht dann in den krystallinischen Zustand über. Auf diese Weise erziele man eine grössere Ausbeute, als wenn man das Auskrystallisiren aus einer Lösung von geringer Dichte vor sich gehen liesse.

A. Stiassny<sup>2)</sup> beobachtete völlig ausgebildete Rhombendodekaeder von Alaun in einer schwachen, mit Potasche versetzten Alaunlösung.

Das gegenwärtig in allen öffentlichen Blättern als Antisepticum und Desinfectionsmittel angepriesene Chloralum<sup>3)</sup> wird nach Gamgee<sup>4)</sup> durch Zersetzen von Chlorcalcium mit schwefelsaurer Thonerde und vorsichtigem Eindampfen der vom Gypsniederschlage getrennten Flüssigkeit dargestellt.

### Eisenpräparate.

Emil Brescius<sup>5)</sup> hat seine dankenswerthen Untersuchungen über das Eisenoxydhydrat<sup>6)</sup> fortgesetzt. Zur Beantwortung der Frage, ob

1) J. B. Spence, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1871 p. 423; Polyt. Centralbl. 1871 p. 716; Bullet. de la soc. chim. 1871 p. 143.

2) A. Stiassny, Dingl. Journ. CCH p. 191.

3) Jahresbericht 1870 p. 232.

4) Gamgee, Arch. der Pharm. CXCVI p. 181; Chem. Centralbl. 1871 p. 622 (vergl. auch Jahrbuch für Pharm. 1871 XXXVI p. 166).

5) Emil Brescius, Journ. f. pract. Chemie 1871 III. p. 272.

6) Jahresbericht 1869 p. 752.

das durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Eisenoxydhydrat entstehende Eisensesquisulfuret ein Hydrat, bez. ein einem Eisenoxydhydrate entsprechendes sei, war es zunächst nöthig, die Constitution des letzteren oder der überhaupt etwa existirenden Hydrate des Eisenoxydes kennen zu lernen. Leider geben die darüber bis jetzt gemachten Angaben keinen genügenden Aufschluss und Verf. versuchte daher durch eigene Prüfungen Kenntniss derselben zu erlangen. Diese Prüfungen beanspruchen eine lange Zeit, und sind deshalb auch noch nicht zu Ende. Verf. veröffentlicht darum das bis jetzt Gefundene, weil es immerhin von einigem Interesse ist und Anderen, die etwa über denselben Gegenstand arbeiten, zum Vergleich dienen kann. Für das Hydrat oder die Hydrate des Eisenoxydes sind die verschiedensten Formeln aufgestellt worden, so z. B. von Wittstein die folgenden:  $\text{Fe}_2\text{O}_3, \text{HO}$ ;  $2\text{Fe}_2\text{O}_3, 3\text{HO}$ ;  $3\text{Fe}_2\text{O}_3, 5\text{HO}$ ;  $2\text{Fe}_2\text{O}_3, 5\text{HO}$ ;  $3\text{Fe}_2\text{O}_3, 8\text{HO}$ ; endlich  $\text{Fe}_2\text{O}_3, 3\text{HO}$ , und zwar letztere für das mit Ammoniak aus einer Oxydlösung gefällte. Für eben dasselbe giebt Schaffner  $\text{Fe}_2\text{O}_3, \text{HO}$ , Péan de St. Gilles  $2\text{Fe}_2\text{O}_3, 3\text{HO}$ , Gmelin, und zwar ausdrücklich bemerkt für das bei  $100^\circ$  getrocknete,  $\text{Fe}_2\text{O}_3, 2\text{HO}$  an. Vollständig oxydirt Rost (den Verf. bis jetzt noch nicht erhalten konnte) ist nach Berzelius  $2\text{Fe}_2\text{O}_3, 3\text{HO}$ ; F. Muck stellt für verschiedene aus Oxydullösungen erhaltene, bei  $100^\circ$  getrocknete Hydrate die Formeln  $\text{Fe}_2\text{O}_3, \text{HO}$  und  $\text{Fe}_2\text{O}_3, 2\text{HO}$  auf und endlich denkt sich Attfield die verschiedenen Hydrate nach der neueren Schreibweise wie folgt zusammengesetzt:  $\text{Fe}_3, 6\text{H}\Theta$ ,  $\text{Fe}_4, 10\text{H}\Theta$ ,  $\text{Fe}_4, 8\text{H}\Theta$ ,  $\text{Fe}_4, 6\text{H}\Theta$ ,  $\text{Fe}_4, 4\text{H}\Theta$ ,  $\text{Fe}_4\text{O}_5, 2\text{H}\Theta$ .

Es ist nun allerdings kaum zweifelhaft, dass es mehrere Hydrate des Eisenoxydes giebt, da aber für auf ein und dieselbe Weise bereitetes Eisenoxydhydrat mehrere Formeln angegeben werden, so kann man zunächst schliessen, dass die Verschiedenheit derselben zum Theil von der Art der Bestimmung abhängt. Vielleicht giebt es auch nur wenige bestimmte Hydrate und haben manchen der verschiedenen, zum Theil nicht sehr wahrscheinlichen Formeln nur verschiedene Gemische derselben zu Grunde gelegen. Es gilt dies namentlich von dem aus Oxydlösungen gefällten Hydrat; dieses wenigstens ist ja, wie bekannt, ein sehr veränderlicher Körper und beruht seine Veränderlichkeit wahrscheinlich zunächst auf dem Uebergang von einem in das andere, oder auf der Spaltung in mehrere Hydrate, unter Verlust von Wasser. Verf. hat nun vorläufig erst das aus einer Eisenchloridlösung durch Salmiakgeist gefällte Hydrat untersucht und führt, für den Fall, dass sich etwa ein Einfluss der Concentration beider Flüssigkeiten auf die Constitution des Hydrates noch herausstellen sollte, an, dass dasselbe durch Eingiessen von chemisch reinem Salmiakgeist von 0,990 in eine chemisch reine Chloridlösung von 1,01 dargestellt wurde. Nachdem der entstandene Niederschlag durch Decantiren völlig ausgewaschen war, wurde er auf ein Filter zum Abtropfen gethan und alsdann zwischen Filtrirpapier abgepresst, oder auch ohne Abpressen bei mittlerer Temperatur getrocknet. Weder das über Schwefelsäure, noch das bei  $100^\circ$  so lange getrocknete Hydrat, bis es keine Gewichtsveränderung mehr erlitt, besass eine der, den angegebenen Formeln  $\text{Fe}_2\text{O}_3, \text{HO}$ ;

$\text{Fe}_2\text{O}_3, 2\text{HO}$ ;  $\text{Fe}_2\text{O}_3, 3\text{HO}$  entsprechende Zusammensetzung. Zur Bestimmung derselben ist vor Allem zu berücksichtigen, dass das gefällte Hydrat, selbst wenn es äusserlich anscheinend vollkommen trocken ist, noch eine grosse Menge Wasser mechanisch gebunden hat. Sein Vermögen, Wasser anzuziehen, kommt sogar dem der Schwefelsäure ziemlich nahe. Bringt man z. B. Hydrat, welches über Schwefelsäure noch nicht völlig ausgetrocknet ist, zugleich mit einem völlig oder doch mehr ausgetrockneten unter die Glocke über Schwefelsäure, so zieht auch das letztere Wasser an, welches es erst nach und nach an diese wieder abgibt. Die letzten Reste des hygroskopischen Wassers aber werden nur sehr langsam abgegeben und zwar, wie es dem Verf. bis jetzt geschienen, nur an Schwefelsäure, nicht an andere Trocknungsmittel, als Phosphorsäure, Chlorcalcium etc. Die Mengen des mechanisch gebundenen Wassers sind verschieden und richten sich, wenn das Hydrat an der Luft getrocknet wird, nach dem Wassergehalt der letzteren; Verf. hat in dem Hydrat Quantitäten von 18 bis über 27 Proc. bestimmt. Bei nicht sehr schnellem Wiegen kann das an der Luft getrocknete Hydrat unter der Hand durch Wasseranziehung an Gewicht zunehmen, aber auch durch Abgabe verlieren, je nach dem atmosphärischen Feuchtigkeitszustand. Auf alle Fälle muss das Wägen des über Schwefelsäure, oder bei  $100^\circ$  getrockneten Hydrates (auch des reinen Oxydes, welches ebenfalls sehr hygroskopisch ist), wenn es in offenen Gefässen, z. B. Tiegeln, vor sich geht, sehr schnell geschehen. In der Regel muss man zwei Wägungen vornehmen und nach der ersten wiederum mehrere Tage über Schwefelsäure trocknen. Bei Bestimmung des Hydratwassers des Eisenoxydes ist ferner zu bedenken, dass dieses einen Theil des chemisch gebundenen Wassers schon bei einer Temperatur bis zu  $100^\circ$  abgibt. Péan de St. Gilles und Davies haben dies nachgewiesen, indem sie Hydrat mit Wasser kochten, und Davies ist der Ansicht, dass man durch dieses Kochen nach und nach das ganze Hydratwasser aus demselben entfernen könne. Diesen Punkt hat der Verf. nicht untersucht; beim Erhitzen im Wasserbad bei  $100^\circ$  trat aber bei meinen Versuchen stets ein Punkt ein, wo das Hydrat kein Wasser mehr abgab.

Verf. giebt nun die Resultate einiger Prüfungen von auf angegebene Art bereitetem Hydrat an.

*Versuch 1.* Hydrat im Ganzen innerhalb 6 Stunden durch Decantiren ausgewaschen, wurde nach dem Abtropfen auf dem Filter zwischen Fließpapier gepresst und war dann bei mittlerer Temperatur in 3 Tagen äusserlich vollkommen trocken. Zu den Versuchen wurden stets ca. 0,5 Gramme Hydrat verwendet. Das Hydrat wurde möglichst fein gerieben und über Schwefelsäure gestellt; nach Verlauf eines Monats trat immer nur innerhalb 8 bis 14 Tagen eine merkliche Gewichtsabnahme ein und nach drei Monaten war keine solche mehr zu finden. Es hatte im Ganzen 6 Monate über Schwefelsäure gestanden und dabei 27,461 Proc. Wasser verloren. Beim Glühen verlor es dann eine Menge Wasser, die sich auf 1 Atom oder 80 Eisenoxyd in zwei Bestimmungen auf 10,929 und 10,987 im Mittel auf 10,958 berechnete.

*Versuch 2.* Dasselbe Hydrat wurde nach dem Abtropfen, ohne e-

pressen, auf Fließpapier ausgebreitet und war nach 9 Tagen in mittlerer Temperatur äusserlich trocken. Nach drei Monaten verlor es über Schwefelsäure nicht mehr an Gewicht und hatte an diese im Ganzen etwas über 18 Proc. Wasser abgegeben. Es wurde ins Wasserbad bei 100° gestellt, immer je 7 Stunden darin gelassen und dann unter die Glocke über Schwefelsäure gethan. Nach den ersten 7 Stunden war die Gewichtsabnahme verhältnissmässig bedeutend; nachdem es 56 Stunden erhitzt war, konnte eine fernere, aber sehr geringe Abnahme deutlich erst nach 84 Stunden nachgewiesen werden. Im Ganzen wurde es 672 Stunden lang erhitzt, zeigte nach den letzten 2 Mal 84 Stunden keine Abnahme mehr und wurde dann geglüht. In zwei Bestimmungen verlor das Hydrat auf 1 Atom = 80 Oxyd berechnet:

bei 100°	4,705	und	4,870	im Mittel	4,7875
gegüht	6,168	"	6,012	"	6,0900
total					10,8775

Aus diesen Wassermengen lässt sich keine der für das aus Oxydlösungen gefällte Hydrat angegebenen Formeln berechnen, besonders nicht für das bei 100° getrocknete, und wenn auch die Resultate in beiden Versuchen ziemlich übereinstimmen, so entsprechen sie doch keiner bestimmten Formel, sondern zeigen nur, dass auf gleiche Weise bereitetes und gleich lange Zeit unter Wasser gestandenes Hydrat gleiche Mengen Wasser chemisch gebunden enthält. Der Totalwassergehalt bei Versuch 2 ist etwas geringer als bei Versuch 1; die kleine Differenz ist aber dadurch zu erklären, dass das Hydrat bei Versuch 2 längere Zeit zum Trocknen brauchte, also auch länger mit Wasser in Berührung war als das andere. Bei der Einfachheit der Bestimmungen hätte man erwarten sollen, dass die Resultate je zweier Controlversuche mit einem und demselben Material noch genauer übereinstimmten als die angegebenen, und bei Anwendung grösserer Mengen als ca. 0,5 Gramme würde es vielleicht auch der Fall gewesen sein; dann hätten aber die Versuche noch längere Zeit in Anspruch genommen. Die geringe Verschiedenheit der Resultate wird übrigens später noch eine andere Erklärung finden.

Ueber die Eigenschaften des auf angegebene Weise gefällten Hydrates bemerkt Verf. noch Folgendes. Gleich nach der Fällung war das Hydrat noch sofort löslich in kalter Salzsäure (von 1,12), Salpetersäure (von 1,2) und concentrirter Essigsäure; nach dem völligen Auswaschen (nach ca. 6 Stunden) schon etwas langsamer in Salpetersäure und noch langsamer in Essigsäure (in etwa 10 Minuten). Hatte der Niederschlag 3 Tage unter Wasser verweilt, so löste er sich noch immer schnell in Salzsäure, in etwa  $\frac{1}{4}$  Stunde aber erst in Salpetersäure und in Essigsäure erst nach ungefähr 1 Stunde. In allen drei Säuren blieb indessen eine geringe Menge unlöslichen Rückstandes; der in Salzsäure verschwand in einigen Stunden, der in Salpeter- und Essigsäure nicht mehr. Das 8 Tage unter Wasser gestandene Hydrat löste sich namentlich in Salpeter- und Essigsäure verhältnissmässig noch langsamer, und der unlösliche Rückstand war bedeutender. Der in Salzsäure verbliebene Rückstand war jetzt, eben so wie der in den beiden andern Säuren auch nach wochenlangem Stehen nicht verschwunden. Der in allen

drei Säuren bleibende Rückstand abfiltrirt oder durch Abgiessen von der Säure möglichst befreit, löst sich in Wasser, wird aber durch jede der betreffenden Säuren aus der Lösung zum grössten Theil wieder ausgefällt. Unter zur Zeit nicht genau bekannten Umständen, die willkürlich noch nicht herbeizuführen sind, kommt es beim Auswaschen des aus Eisenchlorid durch Ammoniak gefällten Hydrates manchmal vor, dass sich dasselbe zum Theil wieder in Wasser löst; aus der Lösung wird es durch Salzsäure ebenfalls ausgeschieden.

Aehnlich wie das eben so lange unter Wasser gestandene Hydrat, als es Zeit zum Trocknen brauchte, verhält sich auch das getrocknete; der überhaupt darin löslich gebliebene Theil löst sich aber, weil er dichter geworden, langsamer in Säuren. In Salpetersäure und namentlich in Essigsäure bleibt mehr unlöslicher Rückstand als bei dem unter Wasser gestandenen Hydrat; derselbe scheint jedoch zweierlei Art zu sein, nämlich zum Theil in Wasser und nicht oder wenig in Säure, zum Theil weder in Wasser noch in Salpeter- und Essigsäure, wol aber in Salzsäure löslich. Hydrat, dessen Trocknung durch Auspressen zwischen Fliesspapier beschleunigt wurde, löste sich immer etwas schneller und auch vollständiger als ohne Auspressen getrocknetes. Genauere Untersuchungen über diese Eigenschaften beabsichtigt Verf. seiner Zeit noch mitzutheilen, indessen zeigt schon das Gesagte, dass das Hydrat einige Zeit nach dem Füllen, auch wenn es nicht getrocknet, noch mehr aber wenn es getrocknet, ein anderes als das ursprünglich gefällte und jedenfalls ein Gemisch verschiedener Hydrate ist. Wenn es gelingt, wenigstens kleine Mengen Hydrat innerhalb einiger Stunden ausgewaschen und äusserlich trocken zu erhalten, so wird man, sagt der Verf., immer finden, dass es sich dem ursprünglichen ähnlicher verhält, sich bis etwa auf Spuren in den genannten drei Säuren löst und zwar in Salpetersäure in einigen Stunden und in Essigsäure wenigstens in ein bis zwei Tagen. Beim Trocknen des Hydrates ist immer ein gewisser Antheil früher trocken und daher auch von anderer Zusammensetzung als ein anderer. Reibt man nun den getrockneten Niederschlag auch noch so fein, so ist doch eine völlige Homogenität der ganzen Masse kaum zu erzielen und dadurch lassen sich die kleinen Differenzen, die sich bei den eben angeführten Controlbestimmungen ergaben, auch theilweise erklären.

Aus der bis jetzt beobachteten Verschiedenheit zwischen dem in Säuren unlöslichen Rückstande des getrockneten und des eben so lange, als das andere Zeit zum Trocknen gebrauchte, unter Wasser gestandenen Hydrates möchte Verf. fast schliessen, dass beim Trocknen selbst noch eine, von der unter Wasser verschiedene Veränderung vor sich gehe. Nach allem bis jetzt Gesagten hat es nun nach dem Verf. keinen Zweck, nach einer Formel für das auf gewöhnliche Weise gefällte, ausgewaschene und getrocknete Hydrat zu suchen; es wird stets verschieden zusammengesetzt sein, je nachdem es kürzere oder längere Zeit unter Wasser gestanden und zum Trocknen gebraucht hat.

Verf. versuchte nun mit der Bunsen'schen Filtrirmethode für Bestimmungen hinreichende grössere Mengen des Hydrates schnell ausgewaschen

und getrocknet, und so dem ursprünglichen gleich zu erhalten; es gelang aber nicht. Auf folgende Weise glaubt er jedoch ein dem frisch gefälltes ziemlich gleiches Hydrat erhalten zu haben. Nachdem er versucht hatte, aus dem breiigen Niederschlag auf dem Filter das Wasser durch Aether zu verdrängen, dies aber nur unvollständig gelang, versetzte er denselben (nach völligem Auswaschen mit Wasser) mit so viel absolutem Alkohol, dass die entstandene Flüssigkeit mit Aether vollständig mischbar wurde. Der Spiritus wurde abgegossen und abfiltrirt, und hierauf so lange Aether aufgegeben, bis eben nur noch solcher an dem Hydrat haftete. Nach dem Abtropfen wurde dieses in eine Schale gethan und durch Bewegen die Verdampfung des Aethers bewerkstelligt. So behandelt war das Hydrat in kurzer Zeit trocken und zwar ein äusserst zartes, kaum fühlbares Pulver, während das auf gewöhnliche Weise getrocknete stets eine feste, hornige und schwer zerreibbare Masse bildet. Stellt man auf die beschriebene Art nur geringe Mengen dar, die in etwa einer halben Stunde fertig sind, so sind dieselben in ihrem Verhalten von dem ursprünglichen Hydrat kaum zu unterscheiden. Einigermassen grössere Mengen, auch nur einige Gramme beanspruchen schon eine längere Zeitdauer und je nach dieser wird auch das Produkt dem ursprünglichen Hydrat mehr oder weniger ähnlich. Eine ganz homogene Menge scheint man aber auch auf diese Weise nicht zu erhalten, denn sonst hätten zwei Controlbestimmungen eines und desselben Präparates, namentlich bei der Zartheit und in deren Folge leichteren Mischbarkeit noch genauer übereinstimmen müssen, als es dem Verf. bei einigen unter Beobachtung aller Vorsichtsmaassregeln gelang. Zu den in Folgendem angeführten Bestimmungen wurden Hydrate benutzt, die noch sogleich löslich in Salzsäure, in einigen Minuten in Salpetersäure, und wenigstens in einer Stunde in Essigsäure ohne bemerkbaren Rückstand löslich waren. Gleich nachdem sie äusserlich trocken schienen, kamen sie über Schwefelsäure unter die Glocke, wo sie noch anhängenden Aether und unter der Hand angezogenes Wasser abgaben. Bevor dem Verf. bekannt war, dass die völlige Austrocknung über Schwefelsäure und Entfernung des bei 100° entweichenden Wassers so lange Zeit in Anspruch nehme, hatte er mit einem auf beschriebene Art bereiteten Hydrat Bestimmungen ausgeführt, deren Resultate, wie Verf. später sah, nicht ganz richtig sein konnten, die er aber doch erwähnt, weil die Fehler nicht sehr bedeutend sein dürften.

*Versuch 3.* — Mit Aether getrocknetes Hydrat, welches nach 2 Wochen über Schwefelsäure in 2 Tagen keinen Gewichtsverlust mehr zeigte, wurde circa 14 Stunden bei 100° erhitzt und ergab dann nach wiederum 2stündiger Erhitzung keine weitere Abnahme; hierauf wurde es geglüht und hatte auf 1 Atom oder 80 Eisenoxyd in zwei Bestimmungen verloren:

bei 100°	=	9,189	und	9,301	im Mittel	9,2450
beim Glühen	=	10,270	"	10,263	"	10,2665
						19,5115

*Versuch 4.* — Mit Aether getrocknetes Hydrat hatte, nachdem es 2 Monate über Schwefelsäure gestanden, innerhalb dreier Wochen keinen Verlust

mehr; nach 105 Stunden bei 100° verlor es (auf circa 0,5 Grm.) in 2 Mal 49 Stunden nur noch je 1 Milligr. und in wiederum 2 Mal 49 Stunden nichts mehr. Nachdem es im Ganzen 252 Stunden bei 100° erhitzt war, wurde es gegläht und an entwichenem Wasser, auf 80 Oxyd berechnet, gefunden:

bei 100°	=	9,152
beim Glühen	=	9,261
total		18,413

Die Controlbestimmung verunglückte hier. Bei den Bestimmungen von Versuch 3 war augenscheinlich nicht lange genug über Schwefelsäure getrocknet und bei 100° erwärmt worden, möglicher Weise auch, wenngleich in geringerem Maasse, bei Versuch 4. Es folgert sich indessen aus diesen Resultaten allerdings die Möglichkeit der von Einigen aus dem Verf. aber unbekannten Gründen aufgestellten Formel  $\text{Fe}_2\text{O}_3, 2 \text{HO}$ , jedenfalls aber nicht derselben Formel, die Gmelin für das bei 100° getrocknete angegeben. Die in Folgendem angegebenen Bestimmungen zeigen ein etwas abweichendes Resultat.

Versuch 5. — Mit Aether getrocknetes Hydrat, welches ebenfalls 2 Monate über Schwefelsäure gestanden und dann in weiteren 2 Monaten keine Gewichtsabnahme mehr zeigte, wurde im Ganzen 672 Stunden bei 100° erhitzt und von 84 zu 84 Stunden gewogen. Von den ersten 336 Stunden an war nach 168 Stunden noch eine kaum bemerkenswerthe Gewichtsverminderung und in den letzten 136 Stunden gar keine mehr zu erkennen. Es verlor auf 80 Oxyd berechnet an Wasser in zwei Bestimmungen

bei 100°	7,950 und 8,068, im Mittel	8,009
beim Glühen	8,149 „ 7,841, „ „	7,995
		16,004

Es könnte den Anschein haben, als sei hier, weil längere Zeit bei 100° erhitzt worden, auch verhältnissmässig mehr Wasser fortgegangen, als z. B. bei Versuch 4. Dem ist aber nicht so, denn in der Zeit, in welcher hierbei länger als bei Versuch 4 erhitzt wurde, d. h. in mehr als 400 Stunden, verloren über Schwefelsäure getrocknete 0,483 Grm. Hydrat nur noch 1 Milligr., was auf 80 Oxyd berechnet nicht ganz 0,8 ausmacht. Wegen des längeren Erhitzens allein ist also die bei diesem Versuch durch Glühen entwichene Menge Wasser nicht geringer als bei dem vorherigen. Trotz dieses mit den ersteren nicht ganz übereinstimmenden Resultates scheint die Behauptung nicht zu gewagt, dass man auf die beschriebene Art und Weise wenigstens ein Hydrat darstellen könne, welches der Formel  $\text{Fe}_2\text{O}_3, 2 \text{HO}$  entspricht und dass wahrscheinlich das ursprünglich gefällte auch nach derselben zusammengesetzt sei. Dass sich das trockene Hydrat schwieriger oder langsamer löst, als das frisch gefällte, könnte man auf Rechnung der immerhin grösseren Dichtigkeit des auch mit Aether getrockneten bringen. Bei allen beschriebenen Bestimmungen ist die Absorptionsfähigkeit des Eisenoxydhydrates für Gase unberücksichtigt geblieben.

E. Reichardt<sup>1)</sup> giebt an, in 100 Grm. käuflichen gefällten Hydrats

1) E. Reichardt, Journ. für prakt. Chemie XCVIII p. 467.



252 Kubikcent. Gas mit 35,3 Proc. Stickstoff und 64,7 Proc. Kohlensäure gefunden zu haben, was dem Gewichte nach etwa 0,4 Proc. ausmacht. Eine grosse Differenz wird es nicht einschliessen, wenn man das über Schwefelsäure getrocknete Hydrat jenem von Reichardt erwähnten in Bezug auf Gasgehalt gleichstellt. Durch Erwärmen bei  $100^{\circ}$  würden nun die Gase aus dem Hydrat entfernt werden, während dasselbe beim Erkalten, bevor es gewogen wird, wiederum etwas Gas absorbiren kann. Bei des Verf.'s Bestimmungen wäre also das bei  $100^{\circ}$  vertriebene Gas als bei dieser Temperatur, und das wieder absorbirte, als beim Glühen entwichenes Wasser berechnet worden. Auf 80 Oxyd würde das erstere nicht ganz 0,4, das andere aber eine, wohl kaum in Betracht zu ziehende Menge betragen.

Es wird sich später zeigen, dass, selbst wenn in des Verf.'s Bestimmungen das bei  $100^{\circ}$  entweichende Wasser um die angeführte oder auch eine noch grössere Menge zu hoch angenommen wäre, es dennoch möglich oder wahrscheinlich ist, dass dem gefällten Hydrat ursprünglich die Formel  $\text{Fe}_2\text{O}_3, 2 \text{HO}$  zukommt. In jedem Fall geht aus den gründlichen Versuchen des Verf.'s hervor, dass die in dem gefällten Hydrat enthaltene Menge Wasser in zweierlei Weise chemisch gebunden ist, d. h. dass nur ein Theil desselben bei  $100^{\circ}$ , ein anderer erst beim Glühen daraus entweicht. Es wird ferner durch die Versuche des Verf.'s die Ansicht Anderer bestätigt, dass das Hydrat bei längerer Berührung mit Wasser, die ja auch noch während des Trocknens stattfindet, chemisch gebundenes Wasser verliert. Wie aber schon aus Versuch 2 zu erkennen, verliert das Hydrat bei Berührung mit Wasser das bei  $100^{\circ}$  entweichende früher oder in grösserer Menge als das, welches erst beim Glühen fortgeht. Gerade dieser Umstand ist es, welcher die Nichtberücksichtigung der im Hydrat absorbirten Gase ohne wesentlichen Einfluss auf die Wahrscheinlichkeit der Formel  $\text{Fe}_2\text{O}_3, 2 \text{HO}$  macht. Die durch Abzug des Gewichts der absorbirten Gase von dem bei  $100^{\circ}$  entwichenen Wasser geringer werdende Menge desselben, als des Verf.'s Bestimmungen angeben, würde nur beweisen, dass das getrocknete Hydrat bereits einen Theil, oder etwas mehr als Verf. gefunden, von diesem Wasser verloren habe. Da wo des Verf.'s Bestimmungen etwas mehr als 1 Atom ergeben, wurde durch den Abzug sogar die Menge zu einer einem Atome entsprechenderen. Unter Berücksichtigung des Umstandes, dass in des Verf.'s Angaben, eben wegen des Gasgehaltes die bei  $100^{\circ}$  entwichene Menge Wasser etwas zu hoch ist, gewinnt auch das Resultat des Versuchs 5 grössere Wahrscheinlichkeit und Uebereinstimmung mit den übrigen. Nach seinen Versuchen ist nämlich das Vorhandensein gleicher Mengen bei  $100^{\circ}$  und beim Glühen entweichenden Wassers nur dann wahrscheinlich, wenn sie je 1 Atom betragen. Die beiden Wassermengen in Versuch 5 sind nun nahezu gleich, betragen aber weniger als 1 Atom. Nach Abzug des auf das absorbirte Gas kommenden Gewichtes wurde die bei  $100^{\circ}$  entwichene Menge Wasser geringer und es wäre anzunehmen, dass das betreffende Hydrat vor dem Trocknen oder während desselben bereits etwas Wasser verloren habe, aber wie gewöhnlich, von dem bei  $100^{\circ}$  entweichenden mehr als von dem andern.

Versuch 6 und 7. — Verf. führt nun noch zwei Versuche an, welche

zeigen, wie das Eisenoxydhydrat unter Wasser sein gebundenes Wasser abgibt und deren einer insbesondere beweist, dass es das bei  $100^{\circ}$  entweichende früher und in grösserer Menge verliert, als das erst durch Glühen zu entfernende. Auf die beschriebene Weise gefälltes Hydrat wurde nach dem Auswaschen 15 Monate lang unter Wasser stehen gelassen und dann nach dem Abfiltriren an der Luft getrocknet. Es war nach dem Trocknen nicht so fest zusammengebacken wie gewöhnliches Hydrat, sondern ein ziemlich feines Pulver; über Schwefelsäure innerhalb 3 Monaten vollständig getrocknet, hatte es nur 5,142 Proc. Wasser abgegeben und hierauf geglüht verlor es, auf 80 Oxyd berechnet 8,849 Wasser. Dieses zeigt, dass dieses Hydrat nicht  $2 \text{ Fe}_2\text{O}_3, 3 \text{ HO}$  ist, wie Wittstein irrthümlich angiebt, und ist es, wie auch aus dem folgenden Versuche hervorgeht, jedenfalls keine bestimmte Verbindung. Weitere Versuche müssen lehren, ob das Hydrat bei noch längerem Stehen unter Wasser sich nicht noch weiter verändert und endlich zu einer constanten Verbindung, vielleicht ganz zu Oxyd wird. Davies erklärt die Bildung von Hämatit dadurch, dass Hydrat in Folge von Erhitzung bis zu  $100^{\circ}$  nach und nach sein ganzes Wasser verloren habe; es wird sich später zeigen, ob diese Bildung nicht eben so gut durch Verlust desselben bei langem Stehen unter Wasser zu erklären ist. Eine andere Menge desselben (15 Monate unter Wasser gestandnen) Hydrates wurde nach dem Austrocknen über Schwefelsäure bei  $100^{\circ}$  erhitzt; nach 50stündiger Erhitzung veränderte es sein Gewicht nicht mehr innerhalb 140 Stunden, es wurde dann geglüht. Auf 80 Oxyd berechnet verlor es

bei $100^{\circ}$	= 0,823
beim Glühen	= 7,433
total	8,256

Die Menge des bei  $199^{\circ}$  entweichenden Wassers, die bei gewöhnlichem Hydrat, welches nach dem Auswaschen gleich an der Luft getrocknet war, noch zu 4,7875 (Versuch 2) gefunden wurde, war also nach 15 Monaten schon zu 0,823 herabgesunken. Eigenthümlicher Weise wurde hier die Menge des beim Glühen entwichenen Wassers grösser gefunden als bei Versuch 2, wo sie 6,090 betrug. Verf. hat für diese Erscheinung noch keine Erklärung, denn wenn auch bei Versuch 2 viel länger bei  $100^{\circ}$  erhitzt wurde, so würde doch, wenn überhaupt, das Hydrat in Versuch 7 bei eben so langem Erhitzen nur noch ein Minimum verloren haben. Vielleicht geht beim Trocknen, wie oben angedeutet, eben doch noch ein besonderer Process neben her, der bei gewöhnlichem Hydrat ein anderer ist, als bei lange unter Wasser gestandnenem. Auch sei zu bemerken, dass das unter Wasser gestandene und das zu Versuch 2 verwendete Hydrat wohl auf dieselbe Weise, aber nicht gleichzeitig gefällt wurden. Eine weitere Untersuchung eines und desselben Materials ist im Gange, leider aber währt es sehr lange, bis ein Resultat gefunden werden kann. In jedem Fall beweist der letzte Versuch das früher Hervorgehobene, dass das Hydrat unter Wasser das bei  $100^{\circ}$  entweichende Wasser früher verliert, als das durch Glühen fortgehende. Näheres über die Eigenschaften des längere Zeit unter Wasser verweilten Hydrates beabsichtigt Verf. später mitzutheilen.

Das durch Wasserstoff reducirte Eisen (*Ferrum hydrogenio reductum*) hat bisher noch kein Hersteller chemisch-pharmaceutischer Präparate völlig frei von Schwefeleisen darzustellen vermocht. Auch die besten Handelssorten bräunen bei vorsichtigem Auflösen in Salzsäure einen mit Bleiessig getränkten Papierstreifen. Dabei macht E. Schering<sup>1)</sup> (in Berlin) in den neuesten Mittheilungen aus seiner chemischen Fabrik auf noch andere Verunreinigungen des *Ferrum reductum* aufmerksam, welche er in mehreren aus Frankreich bezogenen Präparaten zu constatiren Gelegenheit fand. Letztere enthielten ausser variablen Mengen von Schwefeleisen verhältnissmässig viel Kohleneisen und Eisenoxyd, ja in einem Falle sogar Cyankalium. Die letztere Verunreinigung rührt vermuthlich daher, dass das reducirte Eisen aus den bei der Bereitung von Cyankalium verbleibenden Rückständen dargestellt und das Cyankalium nicht völlig ausgewaschen war. Es mahnt dieser Fall zur Vorsicht beim Einkaufe dieses Präparates, dem stets eine Prüfung auf Cyanwasserstoff vorausgehen sollte. Ein geringer Gehalt an Schwefeleisen muss vorläufig noch geduldet werden, indess dürfte wol nur bei völliger Abwesenheit von Schwefel das Präparat Aussicht haben, dem Arzneischatze dauernd zu verbleiben.

Zur Gewinnung von Eisenvitriol als Nebenprodukt in den Eisenwaarenfabriken, welche mit Säuren beizen und dieselben vor dem Abflusse aus sanitätspolizeilichen Gründen neutralisiren müssen, verwendete Kugel<sup>2)</sup> statt der theueren Bleigefässe, wie sie in Vitriolfabriken in grossem Maassstabe und grosser Anzahl angewendet werden, einen 4' hohen und eben so weiten, ca. 40 Kubikfuss haltenden Gusseisentopf von 1" Wandstärke, welcher nach zweijährigem Betriebe noch nicht  $\frac{1}{8}$ " tief angefressen ist. Unter diesem liegt eine Feuerung von 1 Quadratfuss Rostfläche. Es kann täglich neu eingefüllt werden, das Eindampfen dauert 10 Stunden; zur Neutralisirung etwaiger in der rohen Beize, wie sie aus der Fabrikation entnommen wird, enthaltener freier Säure dienen in den Topf gelegte Eisenabfälle. Bei Drahtziehereien hat die Lösung beim Einfüllen 26° Bé., welche durch Eindampfen auf 40° concentrirt wird. Ein Abflussrohr, einige Zolle über dem Boden angebracht, führt die eingedampfte Lauge in alte Oelfässer zum Auskrystallisiren, welches man an einhängenden starken Bindfäden oder Eisendrahtstäben vor sich gehen lässt. Man gewinnt dann ungefähr zwei Drittel der enthaltenen Menge Eisenvitriol als krystallisirte Masse und es erfordern 600 Pfd. des erhaltenen Vitriols einen Aufwand von 360 Pfd. Steinkohlen zur Feuerung und einen Mann als Bedienung des Apparates. Die aus den Krystallisationsbottichen in ein eingegrabenes Fass abfliessende Mutterlauge von 24° Bé. wird aus diesem mit einer Bleipumpe wieder in den Eindampfkessel gepumpt und wieder von Neuem auf 40° Bé. eingedampft.

Seit etwa zehn Jahren kommt bekanntlich aus verschiedenen deutschen und belgischen Fabriken zum Ersatz der Bleimennige als Anstrich und als

1) E. Schering, Jahrbuch für Pharm. 1871 XXXV p. 220; Deutsche Industriezeit. 1871 p. 165; Chemic. News 1871 Nr. 611 p. 73.

2) Kugel, Dingl. Journ. CCII p. 304; Deutsche Industriezeit. 1871 p. 459.

**Kitt Eisenmennige**<sup>1)</sup> in den Handel. Dieselbe wird in Deutschland unter Anderem producirt von Schloer & Leroux in Hellziechen, bayer. Oberpfalz, und zwar arbeiten dieselben nach einem in Bayern patentirten Verfahren, welches in Folgendem besteht<sup>2)</sup>: Es werden ausgesuchte, möglichst reine, sehr eisenhaltige Stufenerze von der bei Hellziechen gelegenen St. Marien-Eisensteinzeche in einem Flammofen stark geglüht, so dass das in denselben enthaltene Hydratwasser vollständig ausgetrieben wird, und die Erze selbst, wenn sie erkaltet sind, ein röthlich blaues Ansehen gewinnen. Diese Erze werden sodann unter ein Pochwerk gebracht, dessen Pochtrog etwa  $2\frac{1}{2}$ ' mit Wasser gefüllt ist. In den Trog läuft fortwährend reines Wasser zu, die Pochtrübe aber gelangt in eine 25' lange Rinne, von welcher sie durch mehrere grosse Bottiche geleitet wird. Schon in der Rinne setzen sich die schweren Theilchen der gepochten Erze und überhaupt alle gröberen Körnchen zu Boden. Dieselben werden von da unter eine Glasur- oder eine Rollmühle gebracht, von wo sie vollständig fein gerieben und neuerdings mit Wasser vermengt durch die Schlammrinne zu den Bottichen gelangen. Der sich hierbei ergebende gröbere Niederschlag besteht dann meistentheils aus feinen Quarzkörnchen, die bei Seite geschafft werden müssen. Die in den Bottichen gewonnene ganz feine Masse wird in Trockenapparaten bis zu höchstens 3 bis 4 Proc. Wassergehalt wieder abgetrocknet. Hierdurch hat man Eisenmennige in Stücken gewonnen; da aber diese Farbe gewöhnlich nur als feiner Staub in den Handel kommt, so werden diese Stücke in einer Mühle durch zwei gusseiserne Walzen fein gemahlen, mittelst einer Siebvorrichtung fein gesiebt und so in feinen Staub umgewandelt. Ein anderes Verfahren, welches Schloer & Leroux ebenfalls angewendet haben, besteht darin, dass der Eisenstein in ungebranntem Zustande gepocht, gemahlen und geschlämmt, die geschlämmte Masse alsdann lufttrocken gemacht, in eisernen Cylindern geglüht, zu Staub gemahlen und gesiebt wird.

W. Marriott<sup>3)</sup> liess sich (für England) ein Patent auf die Darstellung von Eisenaun ertheilen. Er mengt natürliches oder künstliches Eisenoxydhydrat mit Schwefelsäure, löst das erhaltene pulverförmige Sulfat in Wasser, setzt zu der Lösung schwefelsauren Ammoniak oder schwefelsauren Kali und lässt aus dieser Lauge den Eisenaun krystallisiren.

### Manganpräparate.

In Folge einer von dem Vereine zur Beförderung des Gewerbflusses in Preussen erlassenen Honorar-Ausschreibung hat E. Desclabissac<sup>4)</sup> (in

1) Jahresbericht 1860 p. 6; 1868 p. 324.

2) Bayer. Industrie- u. Gewerbezeit. 1871 p. 277; Dingl. Journ. CCII p. 304; Deutsche Industriezeit. 1871 p. 255.

3) W. Marriott, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft in Berlin 1871 p. 212.

4) E. Desclabissac, Verhandlungen zur Beförderung des Gewerbflusses in Preussen 1870 p. 142—167; Dingl. Journ. CCI p. 58; Polyt. Centralbl. 1871 p. 639; Chem. Centralbl. 1871 p. 508.

Aachen) diesem Vereine eine ausführliche Abhandlung über die Darstellung und Anwendung des mangansauren und übermangansauren Alkalis überreicht, für welche ihm der Preis von 100 Thlr. zuerkannt wurde. In dem ersten Theil dieser Abhandlung beschreibt der Verf. die Darstellung und die Eigenschaften des mangansauren und übermangansauren Kalis und Natrons. Wir theilen hier Folgendes daraus mit: „Die beiden Säuren des Mangans bilden auch mit Natron in Wasser lösliche Salze von denen der Kalisalze ähnlichen Eigenschaften. Das mangansaurer Natron bildet sich beim Glühen von Braunstein mit Natronhydrat oder kohlen saurem Natron, jedoch nur im Luftstrom. Ohne Luftzutritt entsteht sogar bei Anwendung von Natronsalpeter keine Spur von mangansaurem Natron; die Zersetzung des Natronsalpeters erfolgt schon bei einer Temperatur, bei welcher die Bildung von Mangansäure noch nicht stattfindet. Man kann das mangansaurer Natron krystallisirt erhalten, wenn man gleiche Theile gepulverten Braunstein und Natronsalpeter in der Muffel eines Steingutofens längere Zeit bis zur hellen Rothglut erhitzt, nach dem Erkalten die gepulverte schwarze Masse mit Wasser auskocht und die Lösung filtrirt. Beim Erkalten scheiden sich fast farblose, glaubersalzähnliche Krystalle von der Zusammensetzung  $\text{NaO}, \text{MnO}_3 + 10\text{HO}$  aus, welche sich beim Auflösen in Wasser etwas zersetzen, wodurch die Lösung sich grün färbt. Bis vor wenigen Jahren waren die mangansauren und übermangansauren Salze fast nur im Laboratorium des Chemikers zu finden. Im Jahre 1862 figurirten sie zum ersten Mal als industrielle Erzeugnisse auf der allgemeinen Londoner Industrie-Ausstellung, und es ist namentlich das Verdienst des Londoner Fabrikanten H. B. Condy, dieselben in verschiedenem Grade der Reinheit in den Handel gebracht zu haben. Seitdem ist ihre Fabrikation eine immer ausgedehntere und ihr Preis in demselben Grade niedriger geworden (rohes mangansaures Natron wird schon zu 1 Frank das Kilogramm geliefert), so dass eine Anwendung zu technischen Zwecken ermöglicht wurde.

Zur Darstellung dieser Salze im Grossen können folgende Vorschriften dienen:

1) 500 Pfd. frisch bereiteter Kalilauge von 45° B. werden mit 105 Pfd. reinen chloresäuren Kalis in einem eisernen Kessel stark eingedampft, dann unter beständigem Umrühren 182 Pfd. sehr fein gepulverten Braunsteins hinzugefügt, und das Erhitzen so lange fortgesetzt, bis die Masse ruhig fliesst. Man rührt bis zum Erkalten. Die pulverige Masse wird darauf in kleineren eisernen Kesseln zur Rothglut erhitzt, bis sie halbflüssig geworden ist, die erkaltete Masse zerschlagen, dann in einem grossen Kessel mit Wasser erhitzt und eine Stunde der Ruhe überlassen. Die klare Lösung wird darauf zur Krystallisation eingedampft. Man erhält aus 180 Pfd. Braunstein 98 bis 100 Pfd. übermangansaures Kali in schönen langen Nadeln.

2) Eine Lösung von 12 Th. wasserfreien Aetznatrons, also 36 Th. Aetznatronlauge von 1,337 spec. Gewicht oder 34 Th. einer solchen von 1,365 spec. Gewicht, frisch bereitet oder möglichst frei von Kohlensäure, wird in einem eisernen Kessel nebst 10 Th. chloresäuren Kalis unter Umrühren und allmählichem Zusatz von 18 Th. guten und sehr fein gepulverten

Braunsteins in kleinen Portionen so lange eingedampft, bis eine herausgenommene Probe erstarrt. Bei stärkerem Feuer erhitzt man nun weiter, bis die Masse völlig ausgetrocknet und krümelich trocken ist. Diese Masse füllt man in eiserne Grapen und erhitzt sie intensiv bis zum Rothglühen. Nach dem Erkalten wird sie in kleine Stücke zerschlagen und in einem eisernen Kessel mit ca. 200—220 Th. oder der 15- bis 17fachen Menge Wasser übergossen, oder umgekehrt in 200 Th. kochendes Wasser eingetragen. Nach genügender Lösung setzt man die Flüssigkeit bei Seite und decantirt sie mittelst eines gläsernen Hebers nach 24 Stunden in Stein- oder Glasflaschen. Der Rückstand, welcher nach dem Auswaschen des Schlammes verbleibt, wird getrocknet, gepulvert und zu einer neuen Darstellung an Stelle des Manganhyperoxyds verbraucht, und zwar 12 Th. = 10 Th. Braunstein gerechnet.

3) In einem eisernen Grapen werden 10 Th. Aetznatron und 1 Th. Kalisalpeter bis zum Schmelzen erhitzt. Wenn die Masse ruhig wie Oel fliesst, trägt man nach und nach 6 Th. Braunstein von mindestens 80 Proc. ein, der zuvor auf einer Platte oder in einem Grapen beträchtlich erhitzt worden ist. War der Braunstein heiss genug, so tritt keine Unterbrechung im Schmelzen ein. Man rührt gut um — wenn die Masse erstarren sollte, mit einem glühend gemachten Spatel —, nimmt dann und wann eine Probe und löst in Wasser. Möglichste Lösung mit tief grüner Farbe zeigt das Ende der Operation an. Der Grapen wird mit einem vorher glühend gemachten Schöpf- löffel geleert und sogleich wieder beschickt. Ein Arbeiter kann drei solche Grapen in Arbeit haben und an einem Tage leicht 2 Ctr. übermangansaures Natron darstellen. Man nehme nicht zu viel Schmelze auf einmal, da eine grössere Menge schwieriger zu schmelzen ist und, wenn die Masse einmal abgekühlt ist, es sehr lange dauert, ehe sie wieder dünnflüssig wird. Der im Kessel verbleibende Schlamm wird mit Wasser ausgelaugt, und dieses Wasser zum Auflösen einer neuen Schmelze verwendet, oder man leitet in dasselbe bis auf etwa 15° abgekühltes Chlorgas, bis es damit gesättigt ist. Letztere Flüssigkeit kann als besonderes Desinfectionsmittel angewendet werden.

4) Zur billigen Herstellung von mangansauerm Natron bedienen sich Tessié du Motay und Marechal<sup>1)</sup> der bei der Chlorbereitung als Rückstand zurückbleibenden Flüssigkeit, aus welcher durch Zusatz von Aetzkalk Manganoxyd abgeschieden wird. Dieses wird zu gleichen Aequivalenten mit Aetznatron gemengt, und das Gemenge bei Luftzutritt auf 400° erhitzt, wodurch sich mangansaures Natron bildet. Die Umwandlung dieses Salzes in übermangansaures Salz (zur Verwendung in der Bleicherei) wird leicht und mit geringen Kosten bewirkt durch einen Zusatz von schwefelsaurer Magnesia, Chlormagnesium oder Chlorcalcium zu der Auflösung. Die Zersetzung geht vor nach der Gleichung:  $3(\text{NaO}, \text{MnO}_3) + 2(\text{MgO}, \text{SO}_3) + 2\text{HO} = \text{NaO}, \text{Mn}_2\text{O}_7 + 2(\text{NaO}, \text{SO}_3) + 2(\text{MgO}, \text{HO}) + \text{MnO}_2$ . In dem zweiten

1) Jahresbericht 1867 p. 652; 1870 p. 647.

Theile der Abhandlung giebt der Verf. eine Zusammenstellung der bisher vorgeschlagenen Anwendungen der mangansauren und übermangansauren Alkalien 1) zu speciell chemischen, 2) zu technischen und 3) zu sanitären Zwecken.

### Kadmiumpräparate.

Unter allen Mitteln, welche man anwendet, um Toiletteseifen ein lebhaftes schönes Gelb zu ertheilen, hat sich bekanntlich das Schwefelkadmium<sup>1)</sup> in der Praxis am meisten bewährt. Sonnenlicht und Zeit beeinträchtigen das Aussehen der damit gefärbten Seifen nicht, und es bedarf nur eines verhältnissmässig sehr geringen Zusatzes von Kadmiumgelb zur Seife, um diese schön gelb zu färben. Die Verwendung geschieht folgendermassen: Man reibt das Kadmiumgelb mit etwas Oel sorgfältig und fein an und setzt es dann der Seifenmasse unter fortwährendem Umrühren zu. Die Farbe ist in der Seife nicht gelöst, sondern nur fein vertheilt. Die chemische Fabrik von E. Schering in Berlin, in deren neuesten Mittheilungen auf diese Verwendung des Schwefelkadmiums aufmerksam gemacht wird, liefert zwei Sorten Kadmiumgelb, ein citronengelbes und ein orange gelbes.

### Chrompräparate.

Emil Zettnow<sup>2)</sup> bringt eine Methode der Darstellung reiner Chromsäure<sup>3)</sup>. Mancherlei Methoden sind zur Darstellung von Chromsäure vorgeschlagen worden; alle jedoch ergeben ein Präparat, welches nur schwierig völlig rein zu erhalten ist, besonders wenn es sich um die Darstellung etwas grösserer Quantitäten handelt, und welches zu seiner Darstellung eine nicht im Verhältniss zur Ausbeute stehende, bedeutende Menge von Reagentien erheischt. Nach folgender Methode erhält man die Chromsäure rein: 300 Grm. käufliches doppelt-chromsaures Kali in Stücken werden mit 500 Kubikcent. Wasser und 420 Kubikcent. Schwefelsäure bis zur Auflösung erhitzt. Wenn nach 10—12 Stunden das saure schwefelsaure Kali auskrystallisirt ist, giesst man die Mutterlauge ab, lässt sie während 1 bis 2 Stunden möglichst abtropfen und wäscht die Salzmasse mit 10—12 Kubikcentimeter Wasser; alsdann erwärmt man die Lösung der Chromsäure auf 80—90° C., fügt 150 Kubikcent. Schwefelsäure, hierauf allmählig so viel Wasser hinzu, bis die in rothen Flocken gefällte Chromsäure sich klar gelöst hat, und dampft bis zur Krystallhaut ab. Nach 10—12 Stunden hat sich Chromsäure in bräunlichrothen kleinen Krystallen abgeschieden, von welcher

1) Deutsche Industriezeit. 1871 p. 156; Polyt. Notizbl. 1871 p. 160; Chemic. News 1871 Nr. 612 p. 86.

2) Emil Zettnow, Poggend. Annal. CCXIX p. 471; Dingl. Journ. CCII p. 264; Polyt. Notizbl. 1871 p. 364; Chem. Centralbl. 1871 p. 709.

3) Jahresbericht 1858 p. 240; 1867 p. 290.

man die Mutterlauge klar abgiessen kann. Durch weiteres Eindampfen erhält man eine zweite und dritte Krystallisation. Die zweite bildet gewöhnlich etwas grössere federartige Krystalle, während die dritte aus einer geringen, jedoch in sehr langen Nadeln krystallisirten Menge Chromsäure von scharlachrother Farbe besteht. Zur Trennung der Mutterlauge von den Krystallen bedient man sich zweckmässig eines Trichters, in dessen Spitze man ein aus dünnem Platinblech gefertigtes und mit vielen feinen Löchern versehenes kleines Filter einsetzt<sup>1)</sup>. Die Mutterlauge läuft in einem Strahle ab, ohne dass Chromsäure mitgerissen wird. Es ist vortheilhaft, ohne Luftdruck zu filtriren.

Zur weiteren Trennung der Mutterlauge, die der Chromsäure noch anhaftet, eignet sich besser als jede andere Vorrichtung ein trockner Ziegelstein. Die Kraft, mit welcher er die Mutterlauge einsaugt, ist sehr bedeutend, und wird die Chromsäure viel reiner, als wenn man sie durch Filtration unter hohem Druck von der Mutterlauge zu befreien sucht: Nach 12 bis 24 Stunden ist die Chromsäure bei Anwendung von zwei Ziegelsteinen, damit sie nicht eine zu dicke Schicht bildet, und Bedeckung mit Glasplatten, ein völlig trockenes Pulver, welches man in eine Porcellanschale bringt, nach und nach mit 50 Kubikcent. reiner (von salpetriger Säure freier) Salpetersäure von 1,46 spec. Gewicht übergiesst, mit einem Glasstabe durch einander mengt, bis es gleichmässig feucht ist, und schliesslich auf einen neuen Ziegelstein mit Hülfe eines Hornlöffels bringt. Erweist sich nach 12 Stunden die Chromsäure bei einer angestellten Probe noch nicht völlig frei von Schwefelsäure und Kali, so genügt eine Wiederholung der Operation mit 25 Kubikcent. Salpetersäure, um diese Beimengungen völlig zu entfernen. Zur Verjagung der anhängenden Salpetersäure erhitzt man die Chromsäure im Sandbade in einer Porcellanschale zuerst gelinde unter stetem Rühren, dann stärker, bis die einzelnen Krystalle völlig trocken erscheinen, nicht mehr an einander haften und Dämpfe von Salpetersäure weder durch den Geruch noch durch Ammoniak mehr nachzuweisen sind. Die Krystalle von allen 3 Krystallisationen haben alsdann ein gleiches Ansehen. Verf. erhielt nach dieser Methode 85 Proc. reiner trockner Chromsäure.

F. Bohlig<sup>2)</sup> liefert zur Analyse der Chromgrüne folgenden Beitrag. Chromoxyd setzt sich mit übermangansaurem Kali nach  $\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{KO}, \text{Mn}_2\text{O}_7 = \text{KO}, 2\text{CrO}_3 + 2\text{MnO}_2$  um. Bei Bestimmung der Chromgrüne des Handels ist die Umsetzung nach kurzem Kochen beendet und man hat, wenn andere der Farbe beigemengte Stoffe vorher mit Salzsäure oder Aetzkali entfernt worden sind, zuletzt das doppelt-chromsaure Kali ohne alle Beimengung. Um Chromoxyd nach dieser Methode auf einfache Weise

1) Weit einfacher lässt sich diese Trennung der Mutterlauge von den Krystallen, nach R. Böttger (Jahresbericht 1860 p. 466), bewerkstelligen, wenn man sich statt des Platinfilters eines Bäuschchens Schiessbaumwolle bedient, womit man den Glasrichterhals locker verschliesst. Chromsäure wird bekanntlich durch Berührung mit Schiessbaumwolle nicht zersetzt.

2) F. Bohlig, Zeitschrift f. analyt. Chemie 1871 IX, CXCVIII p. 541; Chem. Centralbl. 1871 p. 445.



maassanalytisch zu bestimmen, erhitzt man dasselbe mit der nöthigen Menge Wasser zum Sieden und fügt aus der Bürette Normalchamäleonlösung zu. Da aber das doppelt-chromsaure Kali wegen seiner Farbe das deutliche Erkennen der Endreaktion verhindert, decantirt man vor Beendigung der Reaktion, setzt viel heisses Wasser zu, giesst nochmals ab, verdünnt mit Wasser, erhitzt zum Sieden und titirt aus.

### Kobaltpräparate.

W. Stein<sup>1)</sup> beschäftigte sich mit Untersuchungen über die Constitution des Kobaltultramarins. Wie Verf. am Thonerde-Ultramarin nachgewiesen hat<sup>2)</sup>, kann eine blaue Körperfarbe entstehen durch das Zusammenwirken innig gemischter schwarzer und weisser Moleküle, d. h. derselben optischen Elemente, welche nur mechanisch gemengt, das Grau erzeugen. Nennt man letztere Mischung eine körperliche, so kann man erstere eine molekulare nennen, und sich vorstellen, dass man im Grau Schwarz neben Weiss, im Blau Schwarz durch Weiss hindurch sieht. Die atomistische Mischung, d. h. die chemische Verbindung in der strengsten Bedeutung des Wortes, wird in vielen Fällen die gleiche optische Wirkung wie die molekulare hervorbringen; es würde jedoch, wie der Verf. sehr richtig hervorhebt, zur Zeit noch zu früh sein, allgemeine Schlüsse in dieser Richtung machen zu wollen, da manche Erscheinungen vorkommen, die sich auf so einfache Weise nicht erklären lassen. Verf. hat deshalb als zweites Beispiel für seinen oben aufgestellten Satz den Kobaltultramarin gewählt, der, ähnlich wie Lösungen, Legirungen u. m. a., in die Kategorie derjenigen Vereinigungen gehört, welche auf der Grenze zwischen körperlicher und atomistischer Mischung stehen oder einen Mittelzustand beider darstellen, und die er als molekulare bezeichnet hat. Das Kobaltoxydul ( $\text{CoO}$ ) ist im reinen Zustande „olivengrün“, das Kobaltoxyd ( $\text{Co}_2\text{O}_3$ ) schwarzgrau. Beim schwachen Glühen an der Luft gehen beide in schwarzes Einfach-Oxyduloxyd ( $\text{CoO}$ ,  $\text{Co}_2\text{O}_3$ ), bei starkem Glühen in Vierfach-Oxyduloxyd ( $4\text{CoO}$ ,  $\text{Co}_2\text{O}_3$ ), welches gleichfalls schwarz ist, oder nach Rammelsberg in ein Gemisch von beiden über. Wenn demnach Kobaltoxydul als Aluminat in einem Ultramarin vorkäme, wie gegenwärtig wol allgemein angenommen wird, so müsste dieser sich durch eine blaugrüne oder grüntblaue Farbe auszeichnen. Man braucht jedoch nur an das Verhalten des reinen und salpetersauren Oxyduls beim Glühen unter Luftzutritt und an die bekannte Löthrohrprobe zu denken, um ein solches Vorkommen für sehr unwahrscheinlich zu halten. Durch die folgenden Versuche, welche theils Assistent v. Gebren, theils der Stud. chem. Simon ausführte, beabsichtigte der Verf., positive Beweise für die

1) W. Stein, Journ. f. prakt. Chemie III p. 428; Dingl. Journ. CCI p. 420; Polyt. Centralbl. 1871 p. 973; Chem. Centralbl. 1871 p. 466; Chemic. News 1871 p. 73.

ahresbericht p. 327.

Natur des im Kobaltultramarin enthaltenen Oxydes beizubringen. Es wurde dazu eine schon seit mehr als 20 Jahren in der Sammlung des Dresdner Polytechnicums befindliche Probe Ultramarin verwendet, welche sich frei von Arsen erwies, aber ausser den Hauptbestandtheilen Kieselerde und merkwürdiger Weise nur Spuren von Phosphorsäure enthielt. Zuerst wurde versucht, die Anwesenheit eines höheren Kobaltoxydes durch das Auftreten von Chlor bei Behandlung des Ultramarins mit Salzsäure nachzuweisen. Es zeigte sich jedoch, dass derselbe weder durch kochende Salzsäure noch durch Glühen in Salzsäuregas verändert wurde. Nicht einmal concentrirte Schwefelsäure wirkte beim Kochen merklich darauf ein. Eine Reduktion durch Wasserstoff zur Ermittlung der Sauerstoffmenge gelang erst bei der Hitze eines Mitscherlich'schen Kohlenröhrenofens. 0,891 zuvor ausgeglühter Ultramarin verloren dadurch schliesslich 0,060 = 6,78 Proc. Sauerstoff. Der Glührückstand hatte eine schwarze Farbe angenommen. Auf trockenem Wege lässt sich der Kobaltultramarin zwar durch Schmelzen mit kohlen-saurem oder doppelt-schwefelsaurem Natron aufschliessen; viel leichter jedoch, und ohne dass Glühhitze nöthig wäre, erfolgt dies durch Kalihydrat, welches man im Silbertiegel mit wenig Wasser und dem Ultramarin schmilzt und im Flusse erhält, bis die blaue Farbe des letzteren in eine schwarze oder braunschwarze übergegangen ist. Bei stärkerem und längerem Erhitzen bildet sich eine krystallinische Kaliverbindung, indem wahrscheinlich die sogenannte Kobaltsäure ( $\text{Co}_3\text{O}_5$ ) entsteht. Durch Behandlung der Schmelze mit Wasser geht alle Thonerde in Lösung, die man auf diese Weise zugleich am leichtesten und vollständigsten vom Kobalt trennen kann. Das auf dem Filter gesammelte Kobaltoxyd wird auf bekannte Weise als Kobaltmetall vom Kali befreit und nach nochmaliger Reduktion als Metall gewogen. Auf diese Art wurde, unter Anwendung eines durch Alkohol gereinigten, von Kieselerde und Thonerde freien Kalis, aus 0,976 frisch geglühten Ultramarins erhalten:

I. Kieselerde	. 0,039 = 4,00 Proc.
Thonerde	. 0,668 = 68,45 "
Kobaltmetall	0,203 = 20,80 "
Sauerstoff	. 0,066 = 6,75 "

Die in diesem Versuche und durch Glühen in Wasserstoff ermittelten Sauerstoffmengen stimmen sehr gut überein. Für Thonerde und Kobalt wurden in einem andern Versuche durch Aufschliessen mit kohlen-saurem Natronkali und Trennung der Thonerde vom Kobaltoxydul mittelst essig-sauren Natrons ebenfalls wol übereinstimmende Zahlen erhalten, nämlich

II. Thonerde	68,52 Proc.
Kobalt	. 20,66 "

deren Abweichung von den ersteren sich dadurch erklärt, dass die Thonerde etwas kobalthaltig geblieben war.

20,8 Kobalt verlangen nun,

1) um überzugehen in $\text{CoO}$	. . . 5,64 Sauerstoff
2) " " "	" $\text{Co}_3\text{O}_5$ . . . 8,46 "
3) " " "	" $\text{CoO}, \text{Co}_2\text{O}_3$ . 7,52 "
4) " " "	" $4 \text{CoO},$ . . . 4,52 "

Hieraus ist ersichtlich, dass in dem untersuchten Ultramarin ein Gemenge der Oxyde 3 und 4 (ziemlich genau vier Theile des letzteren auf einen Theil des ersteren) enthalten ist, wie es durch Glühen des Kobaltoxyduls an der Luft ebenfalls erhalten wird. Es findet die erwähnte chemische Widerstandsfähigkeit des Ultramarins ihre Erklärung in den bekannten Eigenschaften dieses Oxydes, ohne dass es nöthig wäre, die Annahme einer chemischen Verbindung zu machen, die keinesfalls wahrscheinlich ist. Die Annahme einer nur molekularen Mischung wird übrigens durch einen synthetischen Versuch unterstützt, der sehr leicht gelingt. Simon erhielt nämlich durch Glühen eines Gemenges von schwarzem, käuflichem Kobaltoxyd und reiner Thonerde blauen Ultramarin. Die Thonerde muss, damit der Versuch gelinge, sehr locker, die Mischung sehr innig sein und das Erhitzen in lebhafter Rothglut genügend lange stattfinden.

### Arsenpräparate.

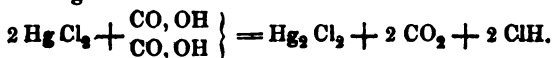
Max Buchner<sup>1)</sup> (in Graz) analysirte gelbes und rothes Arsenikglas. Es fanden sich darin

	1.	2.	3.	4.	5.
Schwefel . . . . .	2,50	1,05	1,34	36,57	34,97
Dem Schwefel entsprechendes Dreifach-Schwefelarsen (As <sub>2</sub> S <sub>3</sub> ) . . . . .	6,40	2,68	3,43		

1) Gelbes Arsenglas, durchscheinend und gestreift; 2) Doppelt raffirtes gelbes Arsenglas, intensiv gefärbt, homogen; 3) Gelbes Arsenglas von minder intensiver Färbung; 4) Rother Schwefel; 5) Rother Arsenik. Für 4 und 5 sind auf Zweifach-Schwefelarsen (As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>) berechnet, 6,63 Proc. und 5,07 Proc. im Ueberschusse vorhanden. Aus den vorstehenden Analysen geht hervor<sup>2)</sup>, dass das gelbe Arsenglas 98—97 Proc. arsenige Säure enthielt.

### Quecksilberpräparate.

Die Darstellung des Quecksilberchlorürs aus Quecksilberchlorid auf nassem Wege kann bekanntlich auch mittelst Oxalsäure geschehen nach der Gleichung:



W. Hempel<sup>3)</sup> brachte diese Methode bei Gelegenheit einer volumetrischen Bestimmung des Quecksilbers bereits im Jahre 1853 in Vorschlag.

1) Max Buchner, Zeitschrift für analyt. Chemie 1871 p. 308.

2) C. Thiel und Winkler fanden in dem Rauschgelb des Handels (vergl. B. Kerl, Metallurg. Hüttenkunde, 1865 IV p. 528) ebenfalls bis zu 97 Proc. arsenige Säure, Guibourt (vergl. Kerl a. a. Orte 1861 I p. 730) eben so. Nach Lampadius (Berg.- u. hüttenm. Zeit. 1853 p. 778) erhält man schöne orange- und citronengelbe Arsengläser durch Auflösen von kleinen Mengen Schwefel (bis zu 2 Proc.) oder Realgar (1—4 Proc.) in arseniger Säure. D. Red.

Mémoire sur l'emploi de l'acide oxalique etc. par Mr. Hempel. Lausanne 1853.

Uloth<sup>1)</sup> mit den Arbeiten Hempel's, wie es scheint, nicht bekannt, empfiehlt nun obige Methode zur Bereitung des Calomels. Er spricht sich in folgender Weise aus: „Versetzt man eine wässerige Lösung von Quecksilberchlorid mit Oxalsäurelösung, so bleibt die Mischung im Dunkeln klar oder wird erst nach längerer Zeit kaum wahrnehmbar getrübt. Auch beim Erwärmen tritt keine Trübung ein. Im directen Sonnenlicht dagegen trübt sich das Gemisch sofort unter Bildung von Quecksilberchlorür, welches sich in Form kleiner perlmutterglänzender Blättchen abscheidet. Im Sommer ist nach Verlauf von 2 Tagen die grösste Menge des Quecksilberchlorids (etwa 80 Proc.) reducirt. Die Reduktion findet um so leichter und vollständiger statt, je intensiver das Sonnenlicht wirkt und bei erhöhter Temperatur, weniger dagegen bei schräg auffallenden Sonnenstrahlen und bei niedriger Temperatur. Das abfiltrirte und ausgewaschene Chlorür ist frei von Chlorid und Oxalsäure. Freilich wird dabei nie die ganze Menge des Chlorids reducirt; aber der in der Lösung bleibende Rest kann leicht durch Kalilauge als Oxyd ausgefällt und verwendet werden.“

M. Alsberg<sup>2)</sup> bringt einige Angaben über die Fabrikation des Zinnobers<sup>3)</sup>. Der Process nach dem Martius'schen Verfahren (Schütteln von Quecksilber mit Schwefel und Schwefelalkali) verläuft in zwei Stadien, der Bildung von schwarzem Sulfid und der Umwandlung desselben in die krystallinische rothe Modification. Beide Vorgänge, namentlich der letztere, sind mit starker Wärmeentwicklung verbunden, so dass, wenn in geschlossenen Gefässen gearbeitet wird, selbst heftige Explosionen eintreten können. Der Krystallisation geht eine Lösung des amorphen Sulfids im Schwefelalkali voraus, und sie findet nur in der Wärme statt; in der Kälte kann der Beginn der Krystallisation selbst Monate lang auf sich warten lassen; sie ist aber, wenn sie einmal beginnt, in 24 Stunden zu Ende. Bei langsamer Krystallisation werden manchmal Krystalle erhalten, welche in der Farbe und nach Messungen von J. P. Cooke auch in der Form dem natürlichen Zinnober gleich sind; gelegentlich scheiden sich diese Krystalle auch aus einer concentrirten Lösung des Quecksilbersulfids im Schwefelalkali ab. Die Löslichkeit des Sulfids in den Schwefelalkalien ist beträchtlich, namentlich wenn die Flüssigkeiten concentrirt sind, und selbst bei Gegenwart von Polysulfiden; diese Lösung kann jedoch nicht verdünnt werden, ohne dass schwarzes Sulfid fällt, was aber durch Zusatz einer kleinen Menge von Aetzkali verhindert wird. Auch die Polysulfide lösen das schwarze Sulfid und lassen es auf Zusatz von Wasser wieder fallen; der Niederschlag kommt jedoch nicht immer gleich, stets aber bald zum Vorschein. (Auch in Schwefelammonium muss sich das Quecksilbersulfid lösen; denn sonst könnte es

1) Uloth, Jahrbuch für Pharm. 1871 XXXV p. 129; Polyt. Centralbl. 1871 p. 1116; Polyt. Notizbl. 1871 p. 336; Chem. Centralbl. 1871 p. 339; Chemic. News 1871 Nr. 599 p. 238.

2) M. Alsberg, American Chemist 1871 p. 215; Chemic. News 1871 Nr. 586 p. 72; Polyt. Centralbl. 1871 p. 860; Chem. Centralbl. 1871 p. 37

3) Jahresbericht 1856 p. 152; 1861 p. 282; 1862 p. 332; 1867 :

wol nicht durch Schwefelammonium in Zinnober verwandelt werden.) Diese Löslichkeit ist die hauptsächlichste Verlustquelle bei der Zinnoberfabrikation; der Verlust beläuft sich auf 5 bis 8 Proc. des angewendeten Quecksilbers. Manchmal kommt es trotz aller Vorsicht vor, dass sich jedes kleine Quecksilberkugeln mit einer dünnen Schicht Sulfid überzieht. Diese verhindert dann nicht nur die Umwandlung des Metalls in Sulfid, sondern auch seine Löslichkeit in verdünnter Salpetersäure; concentrirte Salpetersäure löst das Metall mit dem Sulfid; concentrirte, namentlich heisse Salzsäure zersetzt das Sulfid schnell. Jeder Zinnober verändert sich im Lichte; er wird dunkel und zuletzt wieder schwarz. Es lässt sich nicht angeben, ob diese Veränderung in einer Zersetzung des Sulfids in Sulfür und Schwefel besteht oder in einer Umwandlung der krystallinischen Modification in die amorphe; aber sicher ist, dass gewisse Unreinigkeiten diese Veränderung begünstigen, namentlich metallisches Quecksilber, so dass der Erscheinung in der That eine Reduktion, wenn auch nur eine oberflächliche, zu Grunde zu liegen scheint. Auch das Ueberleiten von Dampf oder das Verdunsten eines Tropfens Wasser verändert die Farbe mancher Zinnobersorten schnell. Manche Sorten behalten ihre schöne Farbe Jahre lang, andere verändern sie schon nach wenigen Wochen. Wenn der sublimirte Zinnober vielleicht beständiger ist als der auf nassem Wege gewonnene, so besitzt er doch nicht das Feuer des letzteren. Die verschiedenen Nüancen in der Farbe des Zinnobers sind bedingt durch die Grösse der Krystalle; grober Zinnober ist dunkler.

In einer ausführlichen Arbeit über Knallquecksilber, seine Fabrikation und Verarbeitung zu Zündsätzen, hinsichtlich deren auf die Originalabhandlung verwiesen sei, empfiehlt Ph. Neumann<sup>1)</sup> auf den Vorarbeiten von Bianchi<sup>2)</sup> und Heeren<sup>3)</sup> fussend, die gefährlichen Operationen des Körnens und Mischens von Knallquecksilber *im luftverdünnten Raume* vorzunehmen.

### Bleipräparate.

H. Seward<sup>4)</sup> giebt folgende Methode der Bestimmung der Essigsäure im essigsauren Bleioxyde an. Von den chemischen Fabriken (in England) werden gewöhnlich zweierlei Sorten von essigsaurem Bleioxyd in den Handel gebracht; die eine bildet dichte, sehr schwere, die andere hingegen lose, krystallinische Massen; die erstere Sorte ist basischer und wird zu einem bedeutend niedrigeren Preise verkauft, als die zweite. Gelegentlich kommen auch Produkte von einer intermediären Zusammen-

1) Ph. Neumann, Bayer. Industrie- u. Gewerbebl. 1871 p. 250; Dingl. Journ. CCII p. 272.

2) Jahresbericht 1862 p. 273.

3) Jahresbericht 1866 p. 238.

4) H. Seward, Chemic. News 1871 Nr. 588 p. 79; Dingl. Journ. CC p. 80.

setzung, vielleicht auch Gemenge der erwähnten zweierlei Sorten vor. Zur Prüfung dieses Salzes auf seine procentische Zusammensetzung wendet der Verf. seit etwa 2 Jahren folgendes sehr zweckmässige maassanalytische Verfahren an: Man löst 100 Gran des zu untersuchenden Salzes in einem Kolben von etwa 12 Unzen Inhalt unter gelindem Erwärmen in 4 Unzen destillirtem Wasser auf, versetzt die Lösung mit Lakmустinctur und fügt dann sehr allmählich eine Normallösung von kohlensaurem Natron hinzu. Man könnte vermuthen, dass die Gegenwart eines Niederschlages die Reaktion undeutlich machen würde; dies ist aber nicht der Fall; ein Tropfen der Natronlösung, im Ueberschuss zugesetzt, ändert die röthliche neutrale Farbe des Lakmus zu einem blassen Blau um. Wie bei allen volumetrischen Proben werden die besten Resultate durch Ausführung einer zweiten Bestimmung erhalten. Dieses Verfahren dürfte allen Anforderungen genügen.

G. Mercier<sup>1)</sup> bespricht die Fabrikation der Mennige<sup>2)</sup>. Zur Ueberführung des Bleioxyds in Mennige wenden die Fabrikanten im Allgemeinen die nämlichen Ofen an, welche auch zur Herstellung des Bleioxyds aus Blei benutzt werden. Das Bleioxyd wird in den oberen Etagen dieser Ofen oder auch auf der Soole selbst der Oxydation unterzogen. Die Ausbeute ist bei dieser Art der Fabrikation ganz allgemein ausserordentlich gering und die Operation sehr langwierig; der Erfolg wird ganz wesentlich beeinflusst von den vielen Temperaturschwankungen, denen ein solcher zu zweierlei Zwecken dienender Apparat nothwendig ausgesetzt ist. Um diesen Fabrikationszweig vervollkommen und namentlich einen ausschliesslich zur billigen Herstellung von Mennige bestimmten Ofen construiren zu können, hat nun Verf. untersucht, unter welchen Temperaturbedingungen die Bildung der Mennige vor sich geht. Durch eine Reihe von Versuchen im Flammofen wurde festgestellt, dass sich zwar das Bleioxyd in einer viel kürzeren Zeit in Mennige umwandeln lässt als gewöhnlich auf diese Operation verwendet wird, dass aber Flammöfen dazu sehr wenig geeignet sind. Einmal ist die Gegenwart der Flammengase der Mennigbildung hinderlich; schöne Mennige bildete sich nur an Stellen, wo durch die Feuerbrücke das Material vor der directen Berührung der Flamme geschützt war; sodann lässt sich die Temperatur eines solchen Ofens nicht genügend constant erhalten; von Zeit zu Zeit gezogene Proben zeigten, dass in dem Ofen ein fortwährender Wechsel zwischen Bildung und Zersetzung der gebildeten Mennige durch Ueberhitzung statt habe. Da der Flammenofen sich für die Mennigbereitung als unzweckmässig erwiesen hatte, wendete Verf. auf den Rath Rivot's einen gewöhnlichen Muffelofen an. Eine Reihe von Versuchen in der Muffel hat denn auch die Temperaturbedingungen der Mennigbildung genügend klar gelegt. Die Hauptbedingung — genügenden Luftzutritt natürlich vorausgesetzt — ist Constanz der richtigen Temperatur; denn die Temperatur, bei welcher das Massicot Sauerstoff aufnimmt und diejenige, bei welcher die Mennige zerfällt,

1) G. Mercier, Ann. der Chemie u. Pharm. CLX p. 289, Centralbl. 1872 p. 25.

2) Jahresbericht 1863 p. 364, 366; 1866 p.

liegen sehr nahe beieinander. Die günstigste Temperatur zur Mennigbildung ist nahe der dunkeln Rothglut, ohne jedoch diese zu erreichen. Am raschesten und sichersten ging die Umwandlung des Massicots vor sich, wenn die Kanten des Muffelofens eben anfangen, dunkelroth zu werden, sobald jedoch die Muffel in erheblicher Ausdehnung zur dunklen Rothglut gelangte, trat Zersetzung der gebildeten Mennige ein und bei längerem Ausdauern dieser Temperatur wurde die Mennige vollständig in eine schön canariengelbe Masse verwandelt.

### Silberpräparate.

Ueber die schon oft und auch von dem Verf. besprochene Frage der Reduktion des Silbers aus ammoniakalischen Lösungen und über die Wiederherstellung der in der Photographie benutzten Silberlösung macht N. Graeger<sup>1)</sup> Mittheilung. Man sehe die Abhandlung.

---

1) N. Graeger, Dingl. Journ. CC p. 105 u. 109; Chemic. News 1871 Nr. 601 p. 260; Jahrbuch für Pharm. 1871 XXXVI p. 97; Polyt. Centralbl. 1871 p. 694 u. 715; Berg- u. hüttenm. Zeit. 1871 p. 204; Deutsche Industriezeit. 1871 p. 228.

---

## *β) Organisch-chemische Präparate.*

### **Chloral und Chloralhydrat.**

F. A. Flückiger<sup>1)</sup> beschreibt eine Methode der Reinigung des Chloralhydrates. Durch Umschmelzen und Destilliren des Chloralhydrates lassen sich die letzten Spuren von Verunreinigungen desselben nicht leicht entfernen, und man erhält so immer nur ein unansehnliches Präparat. Das Umkrystallisiren führt allein zum Ziele. Wasser, Weingeist und Aether eignen sich dazu nicht gut, weil in ihnen das Chloralhydrat zu leicht löslich ist. Besser geeignet sind Chloroform und Benzol, noch besser Terpentinöl, welches die schönsten Tafeln und Blätter liefert, wenn 1 Theil Chloralhydrat in ungefähr 5 bis 6 Theile Terpentinöl bei 30 bis 40° gelöst wird, und die Flüssigkeit langsam erkaltet. Auch Petroleumäther löst bei gelindem Erwärmen viel Chloralhydrat und lässt es bei geringer Temperaturniedrigung wieder auskrystallisiren, zu rasch jedoch, um das Auftreten ansehnlicher Krystalle zu gestatten. Das vorzüglichste Lösungsmittel ist Schwefelkohlenstoff. Bei 15—18° C. erfordert 1 Th. Chloralhydrat 45 Th. Schwefelkohlenstoff; aber bei Temperaturen, welche noch unter dem Siedepunkt des Schwefelkohlenstoffs liegen, genügen 4 bis 5 Theile. Lässt man langsam erkalten, so erhält man die schönsten, bisweilen zolllangen Prismen, welche an der Luft rasch den letzten Rest von anhängendem Lösungsmittel verlieren. Diese Krystalle beginnen bei 49° zu schmelzen, in grösserer Menge erst bei 53°. Nicht gut krystallisirte Proben von Chloralhydrat schmelzen bei niedriger Temperatur. Den Siedepunkt (Thermometerfaden ganz in Dampf gehüllt) fand der Verf. bei 97,5°. Der Verf. empfiehlt, für die medicinische Anwendung nur das ganz reine, gut krystallisirte Präparat zuzulassen.

F. Springmühl<sup>2)</sup> (in Breslau) empfiehlt das Jod bei der Bereitung von Chloral. Bei dem in der letzten Zeit so bedeutend gesteigerten Bedarf an Chloralhydrat dürfte es vielleicht von Interesse sein, die langwierige Darstellung desselben zu beschleunigen. Es gelang dem Verf. dies durch die Anwendung von Jod. In ähnlicher Weise, wie der Jodzusatz beim Chloriren aromatischer Verbindungen wirkt, wirkt er auch beim Chloriren des Alkohol. Auf  $\frac{1}{2}$  Pfd. absoluten Alkohol wendete Verf. 0,5 Grm. Jod

---

1) F. A. Flückiger, *Jahrb. für Pharm.* 1870 XXXV p. 200; *Dingl. Journ.* CXCIX p. 77; *Folyt. Centralbl.* 1870 p. 1583.

2) F. Springmühl, *Polyt. Centralbl.* 1870 p. 1584; *Dingl. Jour.* p. 78; *Jahrbuch für Pharm.* 1871 XXXVI p. 29.



an. Der durch den Jodzusatz braun gefärbte Alkohol entfärbte sich schnell beim Einleiten des Chlors, welches zur Absorption des mitgerissenen Chlorwasserstoffes durch Wasser und zur Entfernung des Wassers durch concentrirte Schwefelsäure und über Chlorcalcium geleitet wurde. Er erhitze sich anfangs, wie immer, und musste abgekühlt werden; später jedoch wurde er bis zum Sieden erhitzt. Nachdem 12 Stunden bei vollem Tageslichte Chlor durch zwei bis auf den Boden der 250 Grm. Alkohol enthaltenden tiefen tubulirten Retorte reichende Röhren eingeleitet war, entwich kein Chlorwasserstoff mehr, und das Chlor ging selbst beim Erhitzen der Flüssigkeit unabsorbirt durch. Die erhaltene chlorirte Masse, welche neben Chloral verschiedene, mehr oder minder flüchtige Verbindungen enthielt, versetzte Verf. mit Aetzkalk, zur Entfernung freier Säure, filtrirte noch warm und destillirte. Bei  $72^{\circ}$  C. ging das durch den Process gebildete Jodäthyl über, darauf bei  $110$  bis  $115^{\circ}$  Chloral, welches gesondert aufgefangen, dann zur Entwässerung mit concentrirter reiner Schwefelsäure gemischt, nochmals destillirt und nach vollständiger Abkühlung zur Krystallisation sublimirt wurde. Das erhaltene Chloralhydrat enthielt kein Jod mehr und war, soweit die Untersuchung ergab, vollkommen rein. Die Ausbeute an reinem Chloralhydrat betrug bei zwei Versuchen 90 — 96 Proc. des angewendeten absoluten Alkohols.

Rieckher<sup>1)</sup> (in Marbach) lieferte Beiträge zur Darstellung und Prüfung des Chloralhydrates. Die Darstellung des Chloralhydrates zerfällt in zwei wesentlich getrennte Prozesse, deren einer die Chlorirung des Alkohols in sich fasst, während der andere die Reindarstellung des Chlorals und die Ueberführung in Hydrat bildet. Man beginnt mit der Sättigung von absolutem Alkohol mit durch Schwefelsäure getrocknetem Chlorgas Anfangs bei gewöhnlicher, später bei langsam steigender Temperatur, welche  $80^{\circ}$  C. nach und nach erreichen muss. Sobald das Gewicht des Alkohols das Doppelte und darüber geworden, erstarrt beim Erkalten der Retorten-Inhalt und dieses Produkt ist sogenanntes Chloralhydrat, dessen Bildung indessen, obgleich alles Wasser ausgeschlossen worden, nur auf folgende Weise erklärt werden kann. Während der Reaction des Chlors auf den Alkohol, d. h. während der Substitution des Wasserstoffes durch Chlor beginnt die Entwicklung von Chlorwasserstoff und dieser muss sich mit den Elementen des Alkohols umsetzen in Aethylchlorür und Wasser; während nun ersteres durch seinen niedrigen Kochpunkt ( $11^{\circ}$  C.) im Strome des sich entwickelnden Chlorwasserstoffes verflüchtigt wird, bleibt letzteres in der Flüssigkeit zurück. Nur auf diese Weise lässt sich die Bildung von Chloralhydrat und die keineswegs mit der Theorie übereinstimmende Minderausbeute an Chloral erklären. Mittelst Rectifikation über Schwefelsäure wird nun das Hydratwasser, über Kalk die freie Salzsäure entfernt und so gelangt man durch directe Verbindung des reinen Chlorals mit der berechneten Menge Wasser zum reinen Chloralhydrat. Es verdient hier bemerkt zu werden, dass die Rectifikation über Schwefelsäure stets einen namhaften Verlust an kostbarem Mate-

1) Rieckher, Jahrbuch für Pharm. 1870 XXXIII p. 11; Chem. Centralbl. 1870 p. 808.

rial zur Folge hat. In der Darstellung des Chloralhydrats hat dadurch, dass die Gewinnung eines reinen Chlorals und damit die directe Verbindung mit Wasser allgemein verlassen worden, einerseits zwar eine einfachere Darstellungsweise Platz gegriffen, andererseits ist aber die Anwesenheit mancher anderer Produkte, welche bei der früheren Destillation über Schwefelsäure zersetzt wurden, ermöglicht, so dass es jetzt an der Zeit sein dürfte, die Feststellung derjenigen Eigenschaften zu versuchen, welche zur Charakteristik eines reinen Chloralhydrats dienen können.

Zu den nachfolgenden Versuchen dienten 3 Sorten Chloralhydrat, von denen Nr. 1 und 2 aus selbstbereitetem reinen Chloral dargestellt waren; Nr. 1 stellte ein grobkrySTALLINISCHES, schneeweisses, trockenes Pulver dar. Nr. 2 bestand aus glanzhellen, farblosen, unregelmässigen (? d. Red.) KrySTALLen. Sie waren erhalten worden dadurch, dass man dem reinen Chloral vor seiner Vermischung mit Wasser circa 10 Proc. Aether zugesetzt hatte, um eine vollständige Erstarrung der ganzen Masse en bloc zu verhindern. Nr. 3 war ein durch eine Stuttgarter Droguerie-Handlung aus Nord-Deutschland bezogenes, trockenes, wenig krySTALLINISCHES Präparat. 1) In seinem gleichen Gewichte Wasser vollständig und klar löslich und zwar unter Temperatur-Erniedrigung. Bei Anwendung von 15 Grm. Chloralhydrat und eben so viel Wasser von 12° C. sank das Thermometer auf 8°. Nr. 3 löste sich etwas langsamer und gab eine trübe Lösung, während 1 und 2 sich vollständig klar lösten. — 2) Mit  $\frac{3}{4}$  ihres Gewichtes Alkohol von 0,888 übergossen, lösen sich 1 und 2 vollständig unter Temperaturerniedrigung und geben eine klare, farblose Lösung, während 3 sich zwar löst, aber die Lösung trüb ist. — 3) Die wässrige wie alkoholische Lösung sämmtlicher Proben reagirt auf Lakmuspapier nicht. — 4) Auf dem Platinspatel über der Weingeistlampe erhitzt, schmelzen alle 3 Proben, verflüchtigen sich ohne Flamme und hinterlassen 1 und 2 keinen, dagegen 3 einen geringen Rückstand. — 5) Wird reines Zink mit etwas verdünnter Schwefelsäure übergossen und erwärmt, bis die Wasserstoffgas-Entwicklung lebhaft im Gange ist, dann von obiger wässriger Lösung des Chloralhydrats durch eine Trichterröhre eingegossen, so kommt die Flüssigkeit in kurzer Zeit in förmliches Aufwallen; das durch eine 2mal gebogene Glasröhre in Wasser geleitete Gas wird vollständig absorbirt, und giebt eine nach Aldehyd riechende Lösung, welche mit ammoniakalischer Silberlösung versetzt, einen prachtvollen Silberspiegel giebt, mit Kalilauge erwärmt sich zuerst gelb, dann braun färbt, unter Abscheidung einer dunkelgefärbten Harzmasse (Aldehydharz). Wasserstoffgas im status nascens reducirt demzufolge das Chloral zu Aldehyd. — 6) 15 Grm. Wasser mit 10 Tropfen Silberlösung (1 : 20) und 10 Tropfen obiger sub 1 erhaltenen wässrigen Lösung gemischt; bleibt Anfangs klar (Nr. 3 trübte sich), wird nach einigen Minuten opalisirend, dann röthlich gelb; nach dem Kochen eine geringe Reduktion von Silber zeigend. Nach 24 Stunden ist die Flüssigkeit farblos, auf dem Boden ein geringer Niederschlag von Silber. — 7) 15 Grm. Wasser, mit 10 Tropfen derselben Silberlösung, 5 Tropfen Ammoniak und 15 Tropfen der wässrigen Lösung von 1 gemischt; Mischfangs klar, nach 10 Minuten gelblich, dann roth, endlich

sichtig werdend; beim Kochen Entwicklung von Chloroform wahrnehmbar, jedoch ohne Silberspiegel. — 8) Wird dagegen Silbernitrat-Ammoniak und Chloralhydratlösung mit derselben Menge Wasser, jedoch in grösserem Verhältnisse genommen, und ist die Temperatur des Wassers 15—30° C., so entsteht ein sehr schöner Silberspiegel, jedoch bedarf es etwas längerer Zeit, als bei reinem Aldehyd. — 9) 15 Grm. Wasser, 10 Tropfen verdünnte Schwefelsäure (1 : 5), 15 Tropfen der wässerigen Lösung von 1 und 3 Tropfen Kaliumhypermanganatlösung (1 : 100) gemischt, bleibt die Färbung unverändert (Nr. 3 zeigt nach 2 Stunden eine hellere Färbung als 1 und 2); nach 24 Stunden Flüssigkeit klar und farblos, unter Abscheidung eines geringen braunrothen Niederschlages. — 10) 15 Grm. Natronlauge von 1,150 mit 15 Tropfen der wässerigen Lösung von 1 gemischt, entsteht Trübung der Flüssigkeit und der Geruch nach Chloroform tritt auf; nach 24 Stunden ist die Flüssigkeit klar und farblos geworden und kleine Tröpfchen von Chloroform sitzen unten an den Wandungen des Glases. — 11) 8 Grm. reine farblose Schwefelsäure mit 15 Tropfen der wässerigen Lösung von 1 geschüttelt; die Mischung erwärmt sich, bleibt ungefärbt, jedoch trübe von ausgeschiedenem Chloral; bei mässiger Erwärmung findet bei 1 und 2 keine, bei 3 geringe Färbung statt. Nach 24 Stunden ist in dem wohlverschlossenen Glase die Flüssigkeit noch trübe, an den leeren Raum des Cylinders hat sich festes Chloralhydrat in kleinen, farblosen Krystallen angelegt. — 12) Officinelle Salpetersäure von 1,20 zeigt mit der wässerigen Lösung von 1 gemischt in der Kälte wie in der Hitze weder eine Farbenveränderung noch irgend eine Reaction. Der Werth der angeführten Reactionen ist selbstverständlich ein relativer; 5, 7, 8 und 10 erscheinen als sogenannte Identitätsreactionen des Chloralhydrats, während die anderen der Art sind, dass durch die Anwesenheit anderer Stoffe die Reactionen mehr oder weniger beeinträchtigt werden dürften.

Von Wichtigkeit und die Reinheit eines Chloralhydrates wesentlich bedingend dürften folgende Momente sein: Eigenthümlicher Geruch und Geschmack, Farblosigkeit und Trockenheit, vollständige, klare Lösung in seinem gleichen Gewichte Wasser, auf Platinblech, in höherer Temperatur schmelzend und ohne Rückstand sich verflüchtigend. Die wässrige Lösung darf mit Silbersolution keine Trübung (von anhängender Salzsäure) geben; mit farbloser concentrirter Schwefelsäure geschüttelt, sich ohne Färbung trübend, auch beim Erwärmen sich nicht färbend. Mit Schwefelsäure angesäuert und mit Kaliumhypermanganatlösung schwach gefärbt, darf binnen 2—3 Stunden keine Entfärbung eintreten: auf Salpetersäure von 1,20 weder in der Kälte noch in der Wärme reagirend oder erstere färbend.

C. Müller<sup>1)</sup> giebt eine einfache Methode der Werthbestimmung des Chloralhydrates. Der Werth des Chloralhydrats wird bekanntlich

1) C. Müller, *Chemic. News* 1871 Nr. 589 p. 113; *Zeitschrift für Chemie* 1871 p. 66; *Zeitschrift für analyt. Chemie* 1871 p. 230; *Dingl. Journ.* CC p. 337; *Jahrbuch für Pharm.* 1871 XXXV p. 221; *Polyt. Centralbl.* 1871 p. 864; *Polyt. Notizbl.* 1871 p. 142; *Chem. Centralbl.* 1871 p. 242.

durch die Menge des durch Aetzkalkien daraus abgeschiedenen Chloroforms bestimmt. Es kommt also darauf an, eine für Jeden leicht ausführbare und dabei scharfe Methode zu finden, um das auf obige Weise gebildete Chloroform genau zu bestimmen. Zu dem Zwecke wendet man eine vom Boden aus in  $\frac{1}{10}$  Kubikcentim. getheilte Glasröhre an, füllt in dieselbe 25 Grm. Chloralhydrat und schichtet vorsichtig unter Abkühlung eine Lösung von etwas mehr, als der berechneten Menge Aetzkali darauf und schliesst dieselbe durch einen guten Pfropfen. Nach einigen Augenblicken ist die erste heftigere Reaktion vorüber und man kann ohne Gefahr durch vorsichtiges Neigen und schliessliches Schütteln die Reaktion vollenden. Nach Verlauf einiger Stunden haben sich die Flüssigkeitsschichten scharf und klar von einander getrennt. Man braucht jetzt nur die Kubikcentimeter des gebildeten Chloroforms abzulesen, mit dem specifischen Gewicht desselben zu multipliciren (mit Berücksichtigung der Temperatur), um daraus durch einfache Rechnung die Procente des gebildeten Chloroforms zu finden. Verf. hat auf diese Weise vermittelst dieses sogenannten Chloralometers unter einander gut übereinstimmende und von der theoretischen Menge wenig abweichende Resultate erhalten und kann diese Methode für die Praxis ihrer Einfachheit wegen empfehlen. Zum Belege nachstehende Analysen.

1) Chloralhydrat in Kuchenform:

- a) 71,6 Proc.
- b) 71,9 "
- c) 72,0 "

2) In Krystallen:

- a) 71,2 Proc.
- b) 71,4 "

Theoretisch berechnet:  
72,20 Proc.

Pattison Muir<sup>1)</sup> erhielt bei der Prüfung des Chloralhydrates nach vorstehender Methode 60,98—71,02 Proc. Chloroform. Die theoretische Ausbeute stellt sich (siehe oben) auf 72,20 Proc.

A. H. Mason<sup>2)</sup> benutzt zur Untersuchung von Chloralhydrat und Chloralalkoholat die Löslichkeitsverhältnisse beider: ersteres ist nicht löslich in kaltem Chloroform, Zweifach-Chlorkohlenstoff, Terpeninöl und Schwefelkohlenstoff, dagegen löslich in kaltem Wasser, Aether und absolutem Alkohol; aus Lösungen in erwärmten Lösungsmitteln setzt es sich in Krystallen, meist in Nadeln, aus Schwefelkohlenstoff in Prismen ab. Chloralalkoholat löst sich in sämmtlichen, oben angegebenen Flüssigkeiten, mit Ausnahme des Wassers, in der Kälte. Durch Erwärmung tritt eine Veränderung nicht ein. Die Prüfung, wie viel Chloroform durch kautisches Kali aus dem betreffenden Chloralhydrate entsteht, giebt bei verschiedenen Präparaten sehr ungleiche Resultate. Verf. fand bei 9 Proben Unterschiede zwischen 53,6 und 71,5 Proc.; wodurch diese Differenzen bewirkt werden, wurde nicht er-

1) Pattison Muir, Chemic. News 1871 Nr. 616 p. 130

2) A. H. Mason, Pharm. Journ. and Trans. (3) 1871 für Pharm. 1871 XXXV p. 303; Chem. Centralbl. 1871 p. 1

mittelt. — Auch Ph. Paul<sup>1)</sup> hat verschiedene Sorten von Chloralhydrat untersucht, wobei die Differenzen lange nicht so bedeutend ausfielen. — F. Versmann<sup>2)</sup> berichtet über denselben Gegenstand. — Ch. Wood<sup>3)</sup> prüft Chloralhydrat auf eine Beimengung von Alkoholat mittelst der Lieben'schen Alkoholprobe. Folgende Proben genügen zur Prüfung des käuflichen Chloralhydrates auf seine Reinheit: Man erhitzt etwas auf Platinblech, auf welchem es ohne Rückstand flüchtig sein muss; 20 Gran werden in 1 Drachme destillirten Wassers gelöst und müssen eine vollkommen klare Flüssigkeit geben, welche durch Silbernitrat nicht getrübt wird; 1 Drachme in einem mit einem Thermometer versehenen Probirröhrchen zum Sieden erhitzt muss den Siedepunkt 212° zeigen.

A. Lieben<sup>4)</sup> lieferte ebenfalls Beiträge zur Kenntniss des Chloralhydrates. Bekanntlich hat Personne<sup>5)</sup> die wichtige Beobachtung gemacht, dass ein von Roussin<sup>6)</sup> durch erschöpfende Einwirkung von Chlor auf Alkohol dargestelltes und für Chloralhydrat gehaltenes Produkt nicht Chloralhydrat war, sondern vielmehr Chloralalkoholat. Personne hat sich jedoch nicht darüber ausgesprochen, ob das Chloralalkoholat das constante Produkt der Einwirkung von Chlor auf absoluten Alkohol sei, oder ob die Gewinnung desselben durch Roussin auf einem Zufall beruhe. Zu derselben Zeit, als Personne seine Versuche anstellte, war der Verf. mit ähnlichen Untersuchungen beschäftigt, die ihn zu dem Resultat führten, dass die krystallinische Substanz, welche man als Endprodukt der Einwirkung von Chlor auf absoluten Alkohol erhält, stets Chloralalkoholat ist. Es ist demnach nicht streng richtig, wenn man, wie es bisher geschah, Chloral und Chloralhydrat als die Endprodukte jener Einwirkung bezeichnet. Die Behandlung des Rohproduktes mit Schwefelsäure ist kein blosses Reinigungsverfahren, wie man geglaubt hat. Das Chloral ist ein Spaltungsprodukt, welches erst durch Einwirkung der Schwefelsäure auf die den gechlorten Acetalen ähnlich constituirte Substanz  $C_2HCl_3 \begin{cases} OC_2H_5 \\ OH \end{cases}$  entsteht<sup>7)</sup>. Etwas

Chloralhydrat kann sich allerdings neben dem Alkoholat bilden. Bei einer Bereitung hat der Verf. aus der Mutterlauge, welche durch Auspressen der nach beendeter Einwirkung von Chlor auf Alkohol fest gewordenen Masse erhalten war, durch fractionirte Destillation, wobei der Siedepunkt von 95° bis gegen 200° stieg (doch war das Meiste schon unterhalb 118° übergegangen), etwas Chloralhydrat abscheiden können; offenbar aber ist dasselbe nur Nebenprodukt.

1) Ph. Paul, Pharm. Journ. and Trans. (3) 1871 I p. 621.

2) F. Versmann, Pharm. Journ. and Trans. (3) 1871 I p. 701, 965; Chem. Centralbl. 1871 p. 514.

3) Ch. Wood, Pharm. Journ. and Trans. (3) I p. 703; Chem. Centralbl. 1871 p. 514.

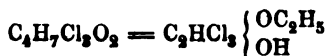
4) A. Lieben, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft in Berlin 1870 p. 907; Polyt. Centralbl. 1871 p. 58

5) Jahresbericht 1870 p. 252.

6) Jahresbericht 1870 p. 251.

7) C = 12, O = 16.

Der krystallinische Körper, welcher durch Einwirkung von Chlor auf Alkohol schliesslich erhalten wird, hat, wie die nachstehende Analyse des Verf. ausweist, die Formel



	Gefunden.	Theorie.
Kohlenstoff	24,7	24,81
Wasserstoff	3,62	3,62
Chlor	54,85	55,04

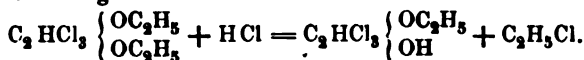
Die Eigenschaften des so bereiteten Chloralkoholates stimmen ziemlich gut mit denen überein, welche C. A. Martius und P. Mendelsohn-Bartholdy<sup>1)</sup> für ihr durch directe Vereinigung von Chloral mit Alkohol dargestelltes Produkt angeben. Den Schmelzpunkt fand der Verf. bei 46°, den Siedepunkt bei 114 bis 115° (bei einer längere Zeit im geschmolzenen Zustande mit Chlorcalcium digerirten Masse jedoch bei 112,5°).

Das Chloralkoholat erfordert zwar nur wenig Wasser zur Lösung, löst sich aber, wie bekannt, bei gewöhnlicher Temperatur nur sehr langsam, so dass man diese Eigenschaft zur Unterscheidung von dem schnell löslichen Chloralhydrat benutzen kann. Zur Unterscheidung kleiner Mengen von Chloralalkoholat dürfte übrigens des Verf.'s Methode zur Erkennung von Alkohol durch Bildung von Jodoform am geeignetsten sein. Es ist dabei zweckmässig, erst Kali zuzusetzen und zu erwärmen, dann Jod einzutragen. Aus der concentrirten wässerigen Lösung kann man durch Zusatz von Chlorcalcium das Chloralalkoholat als eine Schicht abscheiden, welche bei gewöhnlicher Temperatur krystallinisch erstarrt. Die Bestimmung der Dampfdichte nach der Methode von Dumas gab dem Verf. 3,68 bei 157° und in einem zweiten Versuche 3,49 bei 198°. Die theoretische Dampfdichte ist 6,68. Es ist also klar, dass, ebenso wie beim Chloralhydrat, bei höherer Temperatur eine Zerlegung in zwei Moleküle eintritt, welche sich beim Abkühlen wieder zu einem Molekül vereinigen. Eine solche Zerlegung in Chloral und Alkohol tritt, wenigstens theilweise, auch schon bei der Destillation ein. Wenn man dabei fractionirt, erstarren nicht alle Fractionen vollständig, oder sie bleiben wenigstens mit Flüssigkeit durchfeuchtet. Als etwas Flüssigkeit der ersten Fraction mit Flüssigkeit, welche von den Krystallen einer späteren Fraction abgetropft war, gemischt wurde, ward das Gemenge fest. Auch bemerkt man an dem frisch destillirten Produkt den durchdringenden Chloralgeruch. Eine vor mehr als 18 Jahren von dem Verf. ausgeführte Untersuchung über die Einwirkung von Chlor auf wässerigen Alkohol<sup>2)</sup>, welche ergab, dass der sogenannte schwere Salzäther zum grossen Theil aus Chlorsubstitutionsprodukten des Acetals, besonders Dichloracetal, besteht, und die Existenz des Trichloracetals wahrscheinlich machte, hat den Verf. zur Aufstellung einer Theorie über die Einwirkung von Chlor auf Alkohol und über

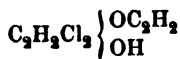
1) Jahresbericht 1870 p. 252.

2) Annal. de chimie et de physique (3) LII,

die Entstehung des Chlorals geführt. Seitdem hat Paterno<sup>1)</sup> das Trichloracetal kennen gelehrt und gezeigt, dass es durch Spaltung Chloral liefern kann, wodurch die Hypothese des Verf. über die Entstehung des Chlorals eine neue Stütze erhielt. Die Thatsache, dass das Endprodukt, welches durch Einwirkung von Chlor auf absoluten Alkohol erhalten wird, Chloralalkoholat und nicht Chloral ist, steht nicht im Widerspruch mit der erwähnten Theorie des Verf. Das Chloralalkoholat könnte aus Trichloracetal nach folgender Gleichung entstehen:



Auch ist es sehr wol möglich, dass schon das Dichloracetal durch nascenten Chlorwasserstoff in ähnlicher Weise zerlegt wird, indem



entsteht, und dieser Körper weiter durch Chlor in Chloralkoholat verwandelt wird.

Der Verf. möchte jedoch die Aufmerksamkeit noch besonders auf einen chemischen Process lenken, der neben denjenigen, welche er in seiner alten Abhandlung besprochen hat, bei der Einwirkung von Chlor auf Alkohol stattzufinden scheint. Die Menge des erhaltenen Chloräthyls sammt dessen Substitutionsprodukten war in den Versuchen des Verf. stets geringer, als man sie erwarten darf. Der Verf. glaubt, dass ein erheblicher Theil des im Laufe der Reaction entstehenden Chloräthyls sich mit Alkohol zu Aether umsetzt, und dass dieser durch das einströmende Chlor in Dichloräther verwandelt wird. Auf die Gegenwart dieses Körpers weisen die Eigenschaften des unfertigen Produktes, sowie auch der in den vorliegenden Ballons condensirten, zum grössten Theil aus Substitutionsprodukten des Chloräthyls bestehende Flüssigkeit mit grosser Wahrscheinlichkeit hin. Der Dichloräther dürfte dann auf den Alkohol reagiren und Aethoxylchloräther bilden, der mit Monochloracetal gleich zusammengesetzt und, so weit der Verf. aus seinen Untersuchungen über die Eigenschaften beider Körper schliessen kann, wahrscheinlich identisch ist.

E. Jacobsen<sup>2)</sup> bringt eine kritische Uebersicht über die Arbeiten hinsichtlich der Darstellung und Prüfung des Chloralhydrates.

L. Schäffer<sup>3)</sup> stellte Versuche an über das von Löwig 1832<sup>4)</sup> entdeckte Bromal und Bromalhydrat und Nebenprodukte der Bromalfabrikation. Es sei auf die Abhandlung verwiesen.

1) Compt. rend. LXVII p. 765.

2) E. Jacobsen, Chem. techn. Repertor. 1869 II p. 100; Dingl. Journ. CXCIX p. 410; Polyt. Notizbl. 1871 p. 35; Polyt. Centralbl. 1870 p. 1647; Hessische Gewerbeblätter 1871 Nr. 18 und 19 p. 74.

3) L. Schäffer, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1871 p. 366; Chem. News 1871 Nr. 601 p. 262.

4) Annal. der Chemie und Pharm. III p. 288; Poggend. Annal. XXXVI p. 551.

## Chloroform.

Unter dem Namen *englisches Chloroform* kommt ein Präparat von 1,485 spec. Gewicht zu einem theuern Preise nach Deutschland, welches wegen seiner Unzersetzbarkeit im Licht als Anästheticum dem deutschen, nach der preuss. Pharmacopöe bereiteten Chloroform (von 1,5 spec. Gewicht) vorgezogen wird. Die naheliegende Vermuthung, dass das englische Chloroform aus Chloral bereitet sei, hat sich bestätigt; nach Hager's Untersuchung<sup>1)</sup> besteht es aus Chloral-Chloroform, welchem 0,75 bis 0,8 Proc. Alkohol zugesetzt worden sind. Ein aus Chloral dargestelltes Chloroform hatte die chemische Fabrik von E. Schering in Berlin bereits im vorigen Jahre in ihre Preisliste aufgenommen und hält dieselbe nunmehr auch ein dem englischen völlig gleichkommendes Präparat von 1,485 spec. Gewicht vorrätzig. Zur Unterscheidung der beiden aus Chloralkali und Weingeist einerseits und aus Chloral andererseits dargestellten Chloroforme giebt Hager an, dass das erstere sich in der Kälte auf Zusatz von concentrirter Schwefelsäure stets etwas färbt, was beim Chloral-Chloroform nicht der Fall ist. Dieser Prüfungsmethode fügt Schering noch eine zweite, ihm von Hager mündlich mitgetheilte hinzu: Lässt man das zu prüfende Chloroform auf einem Uhrglase an freier Luft bei gewöhnlicher Temperatur verdampfen, so tritt, wenn das Chloroform bis auf wenige Tropfen verdunstet ist, bei dem gewöhnlichen Chloroform deutlich ein fremder, unangenehmer Geruch auf, wogegen Chloralchloroform seinen angenehmen Geruch auch bis zum letzten verdampfenden Tropfen behält. Letzteres ist auch der Fall, wenn man ein mit Weingeist auf 1,485 spec. Gewicht gebrachtes Chloralchloroform verdunsten lässt, vorausgesetzt, dass der zur Vermischung angewendete Weingeist absolut fuselfrei war. Dass das gewöhnliche Chloroform einen Geruch hinterlässt, beweist am besten, dass es nie ganz frei von fremden Chlorprodukten ist, die vielleicht auch Ursache zur leichten Zersetzbarkeit desselben sind.

A. W. Hofmann<sup>2)</sup> ermittelte eine Reaction auf Chloroform. Wenn es sich darum handelt, kleine Mengen von Chloroform nachzuweisen, zumal in Gegenwart anderer, dem Chloroform nahestehender Verbindungen, deren Eigenschaften denen des Chloroforms gleichen, so kann man sich mit grossem Vortheil seines Verhaltens zu den Monaminen in Gegenwart von Alkohol und Aetznatron bedienen. Der Geruch des entstehenden Isonitrils<sup>3)</sup> ist ein unfehlbares Merkmal der Anwesenheit des Chloroforms. Man stellt den Versuch einfach in der Weise an, dass man die zu prüfende Flüssigkeit

1) H. Hager, Pharm. Centralhalle 1871 p. 65; Deutsche Industriezeit. 1871 p. 165; Dingl. Journ. CC p. 246; Polyt. Notizbl. 1871 p. 152.

2) A. W. Hofmann, Monatsberichte der k. preuss. Akademie der Wissenschaften 1870 p. 602; Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1870 p. 769; Polyt. Notizbl. 1871 p. 94.

3) „Die betäubenden Dämpfe des Isonitrils spürt man gleich in der Nase und auf der Zunge.“ Vgl. A. W. Hofmann, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1870 p. 766 u. 767.



in eine Mischung von Anilin und alkoholischer Kalilösung eingiesst. Ist Chloroform vorhanden, so erfolgt alsbald, jedenfalls aber bei gelindem Erwärmen, heftige Reaktion unter Entwicklung des charakteristisch riechenden Isonitrils. Verf. hat eine grosse Anzahl von dem Chloroform ähnlichen Körpern der angeführten Reaktion unterworfen, aber keinen gefunden, welcher im Stande war, Körper von dem eigenthümlichen Geruche des Isonitrils zu entwickeln. Es versteht sich von selbst, dass Bromoform und Jodoform genau dasselbe Verhalten zeigen wie Chloroform; auch beobachtet man die Reaktion mit sämmtlichen, bei Einwirkung eines Alkali's, Chloroform, Bromoform und Jodoform liefernden Körpern. Versetzt man z. B. eine Auflösung von Chloral in Anilin mit alkoholischer Kalilösung, so entwickelt sich sofort mit grosser Heftigkeit der Dampf des Isonitrils. In neuester Zeit hat man für anästhetische Zwecke statt des Chloroforms das Chloräthyliden vorge schlagen. Beide Substanzen sind sowol hinsichtlich des Geruchs, als auch hinsichtlich der Siedepunkte (Chloroform  $61^{\circ}$  C., Chloräthyliden  $60^{\circ}$  C.) nur schwierig von einander zu unterscheiden. Nichts ist aber leichter, als in einem solchen Falle das Chloroform alsbald zu charakterisiren. Das Chloräthyliden liefert mit alkoholischer Natronlösung und Anilin kein Isonitril. Die hier empfohlene Reaktion ist so empfindlich, dass sich 1 Theil Chloroform in 5000 bis 6000 Theilen Alkohol gelöst noch mit Sicherheit erkennen lässt.

### Aethylenbasen.

Ueber die Darstellung der Aethylenbasen im Grosse liegt eine Mittheilung von A. W. Hofmann<sup>1)</sup> vor, der im vorigen Jahre schon auf eine Verwerthung hingewiesen, welche die Nebenprodukte der immer schwunghafter betriebenen Chloralfabrikation gestatten, nämlich auf die Benutzung der flüchtigeren Antheile jener Nebenprodukte zur Darstellung der Aethylamine<sup>2)</sup>. Seit jener Zeit sind die höher siedenden Fraktionen derselben von Krämer einer näheren Untersuchung unterworfen worden, welche gezeigt hat, dass erhebliche Quantitäten von Aethylenchlorid und Aethylidenchlorid in denselben enthalten sind. Da nun, wie gleichfalls von Krämer beobachtet wurde, das Aethylenchlorid nur erst bei ziemlich hoher Temperatur ( $160^{\circ}$  C.) vom Ammoniak unter Bildung von Collidin angegriffen wird, so lag der Gedanke nahe, dass sich das Gemenge der höher siedenden Chloride in ähnlicher Weise für die Darstellung der Aethylenbasen eignen möge, wie sich die niedriger siedenden Fraktionen als eine unerschöpfliche Quelle der Aethylbasen erwiesen hatten. Schering stellte dem Verf., um diese Vermuthung zu prüfen, eine grosse Menge der hochsiedenden Nebenprodukte der Chloralfabrikation zur Verfügung. Die Bearbeitung derselben wurde in den

1) A. W. Hofmann, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1871 p. 666; Dingl. Journ. CCII p. 93; Chem. Centralbl. 1871 p. 674.

2) Jahresbericht 1870 p. 276.

Werkstätten der Herren Martius und Mendelsohn-Bartholdy in Rummelsburg bei Berlin, wo der Verf. besonders eines emaillirten Autoclaven von Gusseisen, der mehrere hundert Kilogramme Flüssigkeit fasste, sich bedienen konnte, ausgeführt. Versuche im Kleinen hatten dargethan, dass die besten Resultate erzielt wurden, als man das Gemisch der Chloride mit einem Ueberschusse alkoholischen Ammoniaks auf 100 bis 120° C. erhitzte. Dasselbe Verhältniss wurde auch im Grossen eingehalten. Das Ergebniss war über alle Erwartung befriedigend. Die nach 8 bis 10stündigem Erhitzen auf etwa 110° C. erhaltene braune Flüssigkeit wurde zunächst von dem ausgeschiedenen Salmiak abfiltrirt und alsdann durch Destillation von dem Alkohol und den nicht angegriffenen Chloriden befreit. Aus dem zurückbleibenden Syrup schossen alsbald kleine Nadeln an, welche durch mehrfaches Umkrystallisiren aus Wasser und Waschen mit Alkohol, in dem sie unlöslich sind, gereinigt wurden. Diese Krystalle sind das Chlorhydrat des Aethylendiamins,



dessen Reinheit durch die Analyse festgestellt wurde. Durch directe Krystallisation wurden etwa 1 1/2 Kilogr. dieses schönen Salzes gewonnen, welches in prächtigen, silberglänzenden, 10 bis 15 Centim. langen Nadeln anschiesst. Wenn sich keine Krystalle mehr absetzen, wird die braune Mutterlauge mit Natriumhydrat destillirt; die ersten Destillate liefern wieder mit Salzsäure Krystalle des bereits genannten Salzes. Die späteren Fractionen enthalten die höheren Aethylenbasen, Diamine und Triamine. Mittelst des bereits gewonnenen Materiales hofft der Verf. seine Untersuchungen über die Körper, welche bei der Einwirkung des Ammoniaks auf das Chlorid und Bromid des Aethylens entstehen, fortzusetzen.

### Glycerin.

In der Reinigung des Glycerins ist durch Kraut<sup>2)</sup> eine überaus wichtige Verbesserung ermittelt worden. Im Jahre 1867 theilte Crookes<sup>3)</sup> mit, dass er ein aus Deutschland bezogenes Glycerin, welches im Winter in 8 Ctr. haltenden Fässern in London ankam, in eine feste Krystallmasse verwandelt gefunden habe. Die Krystalle, anscheinend Octaëder, waren sehr hart, glänzend, stark lichtbrechend und schmolzen bei + 7,2° C., es gelang indess nicht durch Abkühlen, selbst auf — 18° die geschmolzene Masse wieder zu krystallisiren; Crookes bestimmte die Krystalle als reines, wasserfreies Glycerin. Auch Sarg<sup>4)</sup> (in Wien) bemerkte damals zu dieser Mittheilung, wie er ebenfalls beobachtet habe, dass Glycerin, welches ein Jahr auf dem Fasse gelegen hatte, Krystalle gab, welche bei + 20° sehr rasch zu

1) C = 12.

2) Kraut, Deutsche Industriezeit. 1871 p. 498.

3) Jahresbericht 1867 p. 317.

4) Jahresbericht 1867 p. 318.

einer völlig klaren Flüssigkeit von 30° B. schmolzen. Willkürlich das Glycerin krystallisiren zu lassen, gelang damals indess nicht, nur Th. Werner in Breslau stellte die nicht über alle Zweifel erhabene Behauptung auf, er habe durch Einleiten von etwas Chlor in das Glycerin und nachheriges längeres Aussetzen an die Kälte krystallisiertes Glycerin erhalten. Neuerdings aber ist es wirklich Kraut in Hannover gelungen, das Glycerin durch Krystallisation zu reinigen, und hat sich Kraut diese Reinigungsmethode in England patentiren lassen. Es lässt sich erwarten, dass dieselbe für die Reindarstellung des Glycerins von hoher Wichtigkeit sein wird. Selbst bei dem reinsten durch Destillation gereinigten Glycerin kommen immer noch Sorten vor, welche durch kleine Quanten beigemengter, noch nicht näher festgestellter flüchtiger Körper hautreizend wirken; diese Beimengungen würden voraussichtlich beim Krystallisiren in der Mutterlauge bleiben und so fortgeschafft werden<sup>1)</sup>.

B. T. Rabbit<sup>2)</sup> (in New-York) liess sich ein Verfahren der Gewinnung von Glycerin (für England) patentiren. Zur Trennung der Seife von der Lauge soll man anstatt Kochsalz Aetznatron anwenden und die Lauge, welche das Glycerin aufgenommen, mit frischem Talg kochen, wodurch das Alkali gebunden werde und das Glycerin blos mit Wasser verdünnt sich ausscheide.

Die Destillation des Glycerins ohne dessen Zersetzung lässt sich nach Th. Bolas<sup>3)</sup> dadurch bewerkstelligen, dass man die Vorlage mit einer Luftpumpe verbindet, mit der man den Druck im Innern des Apparates vermindert. Unter einem Druck von 50 Millimeter soll das Glycerin bei 210° C. destilliren.

#### *Literatur.*

- A. Burgemeister (Apotheker und Assistent am chem. pharm. Institute in Jena), Das Glycerin, seine Geschichte, Eigenschaften, Darstellung, Zusammensetzung, Anwendung und Prüfung nebst den wichtigsten Zersetzungen und Verbindungen. Eine von dem Verein zur Beförderung des Gewerbflusses in Preussen gekrönte Preisschrift. Berlin, Nicolai'sche Buchhandlung. 1871.

Eine vier Bogen starke und nicht vollständige, noch weniger kritische Zusammenstellung der in wissenschaftlichen Werken und chemisch-technologischen Zeitschriften zerstreut enthaltenen Notizen und Arbeiten über das Glycerin und seine technischen Verwendungen. Literaturangaben fehlen.

---

1) Vgl. W. Liecke, Jahresbericht 1867 p. 318.

2) B. T. Rabbit, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1871 p. 134.

3) Th. Bolas, Chemic. News 1871 Nr. 589 p. 112; Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1871 p. 288; Dingl. Journ. CC p. 158; Chem. Centralbl. 1871 p. 243; Polyt. Centr. 1871 p. 536; Polyt. Notizbl. 1871 p. 336.

## Seife.

N. Graeger<sup>1)</sup> giebt folgende einfache Methode der Prüfung der Kaliseifen auf ihren Gehalt an Fettsubstanz und an Alkali an. Man wägt 25 oder 50 Gramm der Seife ab, bringt sie in ein Becherglas, welches etwa 300 Kubikcentim. Wasser aufnehmen kann, setzt 150 Kubikcentim. Wasser hinzu und erwärmt gelinde bis zu erfolgter Auflösung. Nachdem die Seifenlösung wieder erkaltet ist, vermischt man sie mit so viel Kochsalzlösung, dass eine Natronseife entsteht und diese sich auch abscheidet<sup>2)</sup>. Die brei-förmig abgeschiedene Seife bringt man auf ein Papierfilter und wäscht sie hier mit einer kalten Kochsalzlösung so weit aus, dass das Waschwasser nur noch schwach alkalisch reagirt. Alle Schmierseifen haben einen mehr oder weniger grossen Ueberschuss an Alkali. Dieses findet man seiner Menge nach, wenn man die vereinigten Waschwasser, oder einen beliebigen aber gemessenen Theil davon, durch Normal-Salz- oder -Salpetersäure austitrirt. Die auf dem Filter zurückgebliebene Seife spült man mittelst einer Spritzflasche in ein Becherglas, was ohne allen Verlust abgeht, wenn die Spritzflasche Kochsalzlösung enthält. Falls man, um die Seife in das Becherglas zu bringen, unverhältnissmässig viel Kochsalzlösung gebraucht haben sollte, giesst man, nachdem die Seife sich gesetzt hat, was ziemlich bald geschieht, so viel wie möglich davon wieder ab. Je nach der zum Versuch angewendeten Menge Seife kennt man auch annähernd den Gehalt derselben an Alkali, dem entsprechend man zu der Seife vierfach Normalsalzsäure hinzufügt, da die Seife durch Normalsäure nur sehr langsam zersetzt wird. Man erwärmt im Wasserbade, wobei das Becherglas mit einer Glasplatte zugedeckt gehalten wird, bis zur vollständigen Zersetzung und Trennung des Fettes von der Salzlösung und lässt erkalten. Gewöhnlich erstarrt hierbei das Fett so weit, um die Salzlösung abgiessen und auch das Fett etwas abspülen zu können. Sollte aber das Fett nach dem Erkalten nicht erstarren, so erwärmt man das Ganze noch einmal mit einer gewogenen Menge Wachs, Stearinsäure oder Paraffin bis zum Schmelzen; man erhält alsdann sicher einen Oelkuchen<sup>3)</sup>, von welchem sich die Salzlösung trennen, und welcher sich abwaschen, durch Umschmelzen trocknen und wägen lässt. Durch Titriren der sauren Flüssigkeit von der Zerlegung der Seife, mittelst Normal-Alkali erfährt man den Gehalt der Seife an gebundenem Alkali (Kali und Natron zusammen, denn die Kaliseifen werden durch Kochsalz, wie C. Oudemans<sup>4)</sup> gezeigt, niemals zu reinen Natronseifen umgesetzt) und durch Wägen des getrockneten Oelkuchens den Gehalt der Seife an Fettsäuren.

1) N. Graeger, Polyt. Notizbl. 1871 p. 177; Jahrbuch für Pharm. 1871 XXXVI p. 40; Dingl. Journ. CCII p. 174; Polyt. Centr. 1871 p. 1188; Chem. Centr. 1871 p. 520.

2) Die Methode des Aussalzens zum Prüfen der Seife ist schon vor dem Verf. obiger Untersuchungsmethode in Vorschlag gebracht und angewendet worden. Vgl. Jahresbericht 1856 p. 142.

3) Diese Modifikation der Seifenprobe ist von K. J. Her. Vgl. Jahresbericht 1855 p. 78.

4) Jahresbericht 1869 p. 311.

Nach einem dem Chemiker S. Deaborough<sup>1)</sup> (in London) ertheilten Patente auf die Bereitung einer besseren Qualität Seife aus gelber oder brauner, schlechterer Sorte soll die Verbesserung durch eine Beimischung von unterschwelligsaurem Natron zu Wege gebracht werden. Eine Lösung von 28 Pfd. dieses Salzes in 4 Gallonen (1 Gall. ca. 9 Pfd.) Wasser wird mit  $2\frac{1}{2}$  Ctrn. von Rohseife erhitzt. Das Produkt soll eine schöne, harte Seife sein.

#### Literatur.

Campbell Morfit, A Practical Treatise on the Manufacture of Soaps.  
London 1871. Trübner and Co.

### Benzoëssäure.

Ueber die Fabrikation von Benzoëssäure aus Harn in der chemischen Fabrik von C. J. Kaufmann<sup>2)</sup> (in Königsberg) sind einige Notizen veröffentlicht worden. Die in Ostpreussen usuelle Art der Fütterung des Rindviehes und der Pferde hat sich für die Gewinnung der Benzoëssäure so günstig erwiesen, dass Hr. Kaufmann nicht nur den deutschen Markt, sondern auch die Märkte von England und Frankreich seinem Fabrikate durch solide Preise und Schönheit der Waare erschlossen hat. Die Fabrik liefert jährlich ca. 70 Ctr. reine Benzoëssäure. Zur Gewinnung dieses an und für sich geringen Quantum bedarf es ca. 35000 Ctr. Jauche von Pferden und Rindern, zur Verdampfung der Masse mehrere Schiffsladungen Heizmaterial und ca. 1000 Ctr. einer kräftigen Säure. Die Benzoëssäure wird hauptsächlich in Anilinfabriken zur Anfertigung einer rothen Farbe (für Wollstoffe, Tuche u. s. w.) verwendet. (In Wörth bei Nürnberg, in der Ciryilly'schen Fabrik — im Besitz des Hrn. Dr. Neger — findet bekanntlich seit Jahrzehnden schon die fabrikmässige Darstellung der Benzoëssäure aus Pferdeharn statt. D. Red.)

### Weinsäure.

An die früheren Mittheilungen von Kuhlmann<sup>3)</sup>, H. Schnitzer<sup>4)</sup>, J. C. Leuchs<sup>5)</sup>, A. W. Hofmann<sup>6)</sup>, Juette und de Pontèves<sup>7)</sup>

1) S. Desborough, Berichte d. deutschen chem. Gesellschaft in Berlin 1871 p. 683; Dingl. Journ. CCI p. 562; Polyt. Centralbl. 1871 p. 1505; Polyt. Notizbl. 1871 p. 256; Deutsche Industriezeitung 1871 p. 319.

2) Pharm. Centralhalle 1870 Nr. 31; Dingl. Journ. CC p. 244; Polyt. Centralbl. 1871 p. 335; Chemic. News 1871 Nr. 603 p. 287.

3) Jahresbericht 1858 p. 431.

4) Jahresbericht 1861 p. 445; 1863 p. 513.

5) Jahresbericht 1862 p. 468.

6) Jahresbericht 1863 p. 512.

7) Jahresbericht 1867 p. 310.

und Scheurer-Keatner <sup>1)</sup> über die Weinsäure und den Weinstein schliesst sich eine Arbeit von M. Kurtz <sup>2)</sup> über die Fabrikation der Weinsäure <sup>3)</sup> an, die wir im Nachstehenden im Auszuge mittheilen. Die Bereitung der Weinsäure im Grossen zerfällt in zwei wesentlich zu trennende Operationen, nämlich:

*α)* In die Darstellung des weinsauren Kalkes und

*β)* In die der Weinsäure aus diesem.

Das Rohmaterial bildet der rohe Weinstein, die Weinhefe und die Rückstände von der Seignettesalzfabrikation und den Weinsteinraffinerien.

*α) Die Darstellung des weinsauren Kalkes* 1. aus rohem Weinstein. Roher Weinstein (10—15 Ctr. je nach Qualität) wird in einem grossen Bottich (von ca. 100 Kubik-L. Inhalt), der zu  $\frac{4}{5}$  mit Wasser gefüllt ist, eingetragen; mittelst Dampf wird das Wasser bis nahe zum Sieden erhitzt und während der Dauer der Operation mittelst eines rührenden Rechens in Bewegung erhalten. Ist diese Temperatur erreicht, wird der Dampf abgesperrt und zunächst die eine, ungesättigte Hälfte der Säure des Weinstein neutralisirt, wozu gepulverte Kreide dient. Dieselbe fällt als weinsaurer Kalk aus und das leicht lösliche neutrale weinsaure Kali bleibt in Lösung. Kohlensäure entweicht in Strömen, weswegen der Arbeiter durch Ventilationsvorrichtungen einigermaassen gedeckt werden muss. Theoretisch bedarf man zu dieser Reaktion auf 18,8 Weinstein 5 Kreide; da aber der rohe Weinstein höchst selten mehr als 80 Proc. saures weinsaures Kalium enthält, so erreicht die Praxis natürlich diesen Bedarf nicht. Auch darf man nicht vollständig neutralisiren, weil sonst die vorhandene Magnesia, Thonerde, Eisenoxyd etc., die im späteren Verlaufe der Fabrikation sehr unangenehm werden können, mit ausfallen. Ja bei Weinsteinen, die sehr reich an diesen Körpern und Farbstoffen sind, thut man wohl, beim Beginn der Operation etwas Salzsäure (25—50 Pfd.) zuzusetzen und ja nicht vollständig zu neutralisiren, da man sonst später in den Mutterlaugen der Weinsäure durch das Auftreten von Bittersalz und Alaun nicht gerade angenehm überrascht wird. Zur Ueberführung des neutralen weinsauren Kali in weinsauren Kalk dient wol meist Gyps, da er gewöhnlich billiger als Chlorcalcium zu stehen kommen wird. Die Menge des nöthigen Gypses lässt sich aus dem Verbräuche an Kreide berechnen, auf 5 Kreide kommen 8,6 Gyps. Es hindert natürlich nichts, den Gyps schon vor oder während der Neutralisation mit Kreide zuzusetzen, auch schadet ein Ueberschuss nichts. Da der aus Hefe (s. später) erhaltene weinsaure Kalk sehr rein ist und bei seiner Verarbeitung auf Weinsäure einen sehr reinen Gyps liefert, so wird dieser als Nebenprodukt erhaltene Gyps in den Fabriken, die mit Weinstein und Hefe arbeiten, passender Weise hierzu verwandt. Die Reaktion des Gypses auf das neutrale weinsaure Kali geht ziemlich langsam von Statten und erfordert, besonders wenn die

1) Jahresbericht 1860 p. 388; 1861 p. 517.

2) M. Kurtz, Chem. Centralbl. 1871 p. 713.

3) Eine gute Beschreibung der Weinsäurefabrikation findet sich in Ed. Stieren, Chemische Fabrik. München 1865 p. 516—523.

Flüssigkeit sehr concentrirt ist, einige Stunden. Um zu sehen, ob die Reaktion vollendet ist, filtrirt man eine abgekühlte Probe ab und versetzt mit Essigsäure. Entsteht der bekannte Niederschlag nicht, so ist die Reaktion vollendet. Ist dieses Ziel erreicht, so lässt man den Inhalt des Bottichs auf ca. 50° C. abkühlen und sodann in einen anderen zum Absitzen des weinsäuren Kalkes bestimmten ablaufen, wobei man ihn ein Sieb passieren lässt, um die im rohen Weinstein nur zu häufigen fremden Körper, wie Holzapäne, Treber, Stücke geschmolzenen Schwefels etc., zurückzubehalten. Nach 3 bis 4 Stunden hat sich die Flüssigkeit auf ca. 25° C. abgekühlt und der weinsaure Kalk sich gesetzt, so dass die überstehende Lauge mit dem Heber abgezogen und zum erstenmal ausgesüsst werden kann, wobei man den weinsauren Kalk mittelst eines Rechens wieder aufwirbeln lässt. Ein dreimaliges Decantiren genügt gewöhnlich, um den weinsauren Kalk hinlänglich rein für die Weiterverarbeitung zu erhalten. In der ersteren Lauge, die vom weinsauren Kalke abgezogen wird, ist sehr viel schwefelsaures Kali enthalten, auf welches sie verarbeitet werden könnte, wenn man eine Verwendung für dasselbe hat und die Abdampfkosten sich lohnen.

2) Aus Weinhefe. In dem der Mostgewinnung folgenden Frühjahr, nach beendeter Hauptgärung, hat sich im neuen Weine ein Absatz, ungefähr 5 Proc. des Weines betragend, die Hefe (Geläger), gebildet, von dem der Wein abgezogen wird. Diese Hefe (flüssiges Geläger) kann noch für sich abgepresst werden, wodurch man ungefähr ca.  $\frac{5}{8}$  davon als sogen. Presswein erhält — der z. B. in Oesterreich-Ungarn mit dem billigen dunkelrothen dalmatinischen Wein gefärbt und mit Glycerin versetzt, sehr häufig vom Publikum getrunken wird — ca.  $\frac{3}{8}$  davon bleiben als teigartige Hefe (gepresstes Geläger) zurück. Früher wurde diese Hefe höchstens nur als Dünger verwandt, wozu sie sich bei ihrem ziemlich beträchtlichen Gehalte an Kalisalzen und Phosphaten allerdings auch eignet. E. v. Seibel zu Liesing bei Wien hat, wie der Verf. glaubt, das Verdienst, zuerst auf den Gehalt der Hefe (7—20 Proc.) an weinsauren Salzen aufmerksam gemacht und dieselben auf Weinsäure verarbeitet zu haben, und viele Fabrikbesitzer sind ihm gefolgt. In den Weinsäurefabriken wird die Hefe theils gepresst, theils ungespresst verarbeitet, so lange das Ablassen des Weines währt; zur Verarbeitung während des übrigen Theiles des Jahres wird die Hefe sehr stark gepresst und getrocknet (trockenes Geläger).

a) Die Verarbeitung der feuchten Hefe. Die gepresste sowol als die nicht gepresste Hefe wird zunächst rationeller Weise auf Branntwein abgetrieben: man erhält 1—4 Proc. Ausbeute und der resultirende Schnaps — sogen. Lagerbranntwein — wird wenigstens von gewissen Menschen gern getrunken. Da dieser Lagerbranntwein weit höher, als Spiritus anderen Ursprunges, wie Kartoffel, Mais etc., bezahlt wird, so pflegt man dem Geläger vor dem Destilliren mindestens eben so viel, als man Ausbeute an Lagerbranntwein erwartet, Sprit zuzusetzen, da die Eigenschaften des Lagerbranntweines so prägnant sind, dass man dies ohne Schaden thun kann. Wird aber reiner Lagerbranntwein auf Sprit rectificirt, so resultirt ein durchaus tadelloser Sprit, der sich mehr als jeder anderen Ursprunges zur Fabri-

kation feiner Liqueure eignet und verwandt wird. Das nebenher erhaltene Fuselöl, von widerwärtigem Geruche, besteht (wenigstens bei ungarischer Weinhefe) aus Amylalkohol, Capryl- und caprylsaurem Amyl, und mittelst eines eben solchen Weinhefefuselöles als Ausgangspunkt haben im vorigen Jahre v. Gorup und F. Grimm <sup>1)</sup> die Synthese des Rautenöles ausgeführt. Nach Beendigung der Destillation wird die Hefe, wenn nöthig, mit Wasser verdünnt, mittelst einer Pumpe oder eines Montejus in einen grossen Bottich (von ca. 100 — 150 Hektoliter Inhalt) gehoben. Man füllt in denselben ca. 50 Ctr. Hefe, füllt mit Wasser beinahe voll nach und giebt ca. 1 Ctr. rohe Salzsäure zu, setzt das Rührwerk in Gang und erhitzt bis nahe zum Sieden mittelst Dampf. Ist dieser Punkt erreicht, so wird Dampf und Rührwerk abgestellt und dem Inhalte des Bottichs einige Stunden zum Absetzen gegönnt. Der weitaus grösste Theil desselben ist dann klar geworden; dieser Theil wird mit Hebern abgezogen, in einen zweiten Bottich von entsprechender Grösse abgelassen und nun mit gepulverter Kreide unter fortwährendem Agitiren bis zur schwachsauren Reaktion neutralisirt. Durch das sich bildende Chlorcalcium wird alle Weinsäure niedergeschlagen. Hierauf wird die Flüssigkeit in einen dritten Bottich abgelassen, woselbst sich der weinsaure Kalk absetzt und gewaschen wird (s. oben). Den schlammigen Bodensatz des ersterwähnten Bottichs presst man mittelst Dampf oder comprimierter Luft durch Filterpressen, ähnlich den in den Zuckerfabriken gebräuchlichen, und gewinnt so auch die hierin erhaltene Weinsäure. Den Pressrückstand kann man auf Rebschwarz (Frankfurter Schwarz) oder Potasche verarbeiten.

b) Die Verarbeitung der getrockneten Hefe. Das gepresste Geläger wird in faustgrosse Stücke zerschnitten, an der Luft getrocknet und dient so als Material für den Herbst und Winter, wenn kein feuchtes Geläger mehr zu haben ist. Vor seiner Verarbeitung auf weinsauren Kalk wird es auf einer gewöhnlichen Mehlmühle zu Mehl gemahlen, was keine Schwierigkeit hat. Von dieser gemahlenen Hefe trägt man z. B. 18—15 Ctr. in einen Bottich von 100 — 150 Hektoliter Inhalt ein, füllt mit Wasser auf, setzt 50—100 Pfd. rohe Salzsäure zu, setzt den Rechen zum Rühren in Gang und erhitzt mittelst eingeleiteten Dampfes bis nahe zum Kochen. Ist dieser Punkt erreicht, so stellt man das Rührwerk, lässt absitzen und verfährt weiter wie unter a. Der aus Hefe erhaltene weinsaure Kalk zeichnet sich vor dem aus Weinstein erhaltenen wesentlich aus, er ist reiner und weisser, leichter auszuwaschen, die Weinsäure, die man aus ihm darstellt, ist bedeutend krystallisationsfähiger, der bei der Zersetzung mit Schwefelsäure erhaltene Gyps ist ebenfalls bedeutend weisser und in der Hälfte Zeit ausgesetzt im Vergleiche mit dem aus Weinstein erhaltenen. Ähnlich wie die Hefe verarbeitet man die Rückstände von der Fabrikation des Seignettesalzes und der Weinsteinraffinerien. Es ist nicht nöthig, dass die Darstellung des weinsauren Kalkes und der Weinsäure räumlich vereinigt seien, im Gegentheil ist eine örtliche Trennung wegen der Transportkosten der Hefe nur an-



gezeigt. Zu diesem Zwecke wird der weinsäure Kalk gepresst und getrocknet, da er feucht sehr rasch in butteressigsäure (pseudopropionsäure) Gährung übergeht.

β) *Die Darstellung der Weinsäure aus weinsaurem Kalk.* Um aus weinsaurem Kalk Weinsäure zu erhalten, wird derselbe mit Schwefelsäure zersetzt. Theoretisch bedarf man auf 9,4 Theile weinsauren Kalkes 4,9 Th. Schwefelsäurehydrat, in *praxi* natürlich mehr, namentlich auch aus dem Grunde, weil nur aus ziemlich stark mineral-säuren Lösungen schöne grosse Krystalle von Weinsäure zu erhalten sind, während die Gegenwart geringer Mengen weinsauren Kalkes oder schwefelsauren Kalis (vom mangelhaften Auswaschen des weinsauren Kalkes herrührend) in der Weinsäurelauge zu unangenehmen Krystallisationen führt. Ist der weinsäure Kalk frisch dargestellt, so greift man nicht fehl, wenn man mit dem Zusatze von eben so viel englischer Schwefelsäure beginnt, als man Kreide zum Neutralisiren zuvor gebraucht hat. Man mischt in einer passenden Mulde den weinsauren Kalk nach und nach mit der Schwefelsäure, giebt so viel als nöthig Wasser zu, um einen rührbaren Brei zu erhalten, erhitzt mit Dampf gegen  $75^{\circ}$  C. und rührt die Masse mit einem passend geformten Rührscheit um. Die Masse schäumt anfangs stark, was sich aber nach kurzer Zeit legt, worauf man eine Probe abfiltrirt, Chlorcalciumlösung (in *praxi* von  $23^{\circ}$  B.) zu derselben setzt und nach Erfahrung aus der Grösse des ausfallenden Gypsniederschlags den weiteren Zusatz von Schwefelsäure bemisst. Die Schwefelsäure muss schliesslich in einem gewissen Ueberschusse vorhanden sein. Man filtrirt sodann in hölzernen Kästen, die mit Blei, Stroh und Filz ausgeschlagen sind, die Weinsäurelauge vom Gyps ab und dampft die Lauge mit Dampfschlangen in Bleipfannen kochend ein, wobei sich etwas Gyps ausscheidet. Wenn die Lauge concentrirter wird, darf man die Temperatur nicht über  $70-75^{\circ}$  C. gehen lassen, weil sonst die Schwefelsäure ihre wasserentziehende kohlennde Wirkung beginnt. Hat die Lauge  $40^{\circ}$  B. erreicht, so wird sie in mit Blei gefütterte Kästen oder grosse Thonschalen abgezogen und der Krystallisation überlassen. Mit Thonschalen lässt sich natürlich rascher arbeiten, da sie im dritten Theile der Zeit auskrystallisirt sind, aber die Krystalle sind entsprechend kleiner, was aber bei der noch nicht entfärbten Säure nichts zu bedeuten hat. Die Mutterlaugen werden noch dreimal eingedampft, die vierte wird wieder als Rohmaterial behandelt. Die erhaltenen Krystalle werden in einer kupfernen Centrifuge geschleudert, wieder aufgelöst, mit Spodium bei  $27^{\circ}$  B. entfärbt, durch Filtrirkörbe filtrirt, etwas Schwefelsäure zum Zwecke schöneren Krystallisirens zugesetzt, auf  $35-40^{\circ}$  B. eingedampft und wieder in die Bleikästen zum Krystallisiren abgezogen. Man erhält so schöne weisse (spießige) Säure. Dieselbe wird geschleudert, getrocknet und gesiebt. Sie ist immer etwas blei- und schwefelsäurehaltig. Zu pharmaceutischen Zwecken wird sie nochmals aufgelöst, keine Schwefelsäure zugesetzt, auf höchstens  $35^{\circ}$  B. eingedampft und in Thonschalen krystallisiren gelassen. Die erhaltenen Krystalle werden nicht geschleudert, sondern nur getrocknet. Sie sind in Grösse und Form wesentlich von der obenerwähnten technischen Säure verschieden, sie zeigen weniger ausgeprägte Hemiedrie und ihr Gehalt an

Blei und Schwefelsäure ist ziemlich reducirt. Was beim Absieben abfällt, wird auf Quetschmühlen gepulvert und kommt als präparirte Säure in den Handel. Sie ist in der Regel die unreinste Sorte.

*γ) Raffiniren des Weinstein.* Roher Weinstein wird gemahlen, in grossen Bottichen, nach Zusatz von Salzsäure, in der nöthigen Menge Wassers kochend aufgelöst, Spodium zugesetzt und durch Filterpressen gedrückt. Man erhält einen Weinstein, der nach nochmaligem Umkrystallisiren als rein zu betrachten ist. Ein Ueberschuss von Spodium ist zu vermeiden, weil die Krystalle sonst nur spodiumgrau werden.

*δ) Werthbestimmung des Weinstein.* 4,7 Grm. ( $\frac{1}{4}$  des Aequivalents) rohen Weinstein werden abgewogen, aufgelöst und mit Normalnatronlauge und Lakmus als Indicator titirt; die gefundenen Kubikcent. multiplicirt man mit 4, um die Procente zu erhalten. Viele rohe Weinsteine enthalten aber bis zu 10 Proc. weinsauren Kalk, der beim Titriren entgeht; derselbe setzt sich am Boden ab und ist leicht kenntlich durch seine Löslichkeit in Salzsäure. Die meisten ungesiebten Rohweinsteinsorten des Handels sind mehr oder minder absichtlich gefälscht, theils mit Sand, theils mit getrockneter Hefe. Lange bevor man die Hefe auf Weinsäure bearbeitete, bestand schon z. B. zu Altofen (O.-Buda) eine förmliche Fabrik, in welcher Hefe in Weinsteinkrusten ähnliche Stücke gepresst, mit Weinsteinpulver bestreut und getrocknet wurde, um den besseren Weinsteinsorten beigemischt zu werden.

## Gerbsäuren.

I. Es giebt kaum ein zweites Kapitel in der angewandten organischen Chemie, in welchem eine solche Verwirrung herrschte und eine solche Unzahl von Irrthümern und schiefen Anschauungen sich eingeschlichen hätte, wie in dem Abschnitte von der Gerbsäure. Obgleich seit länger als drei Jahrzehnden tüchtige Forscher auf chemischem Gebiete sich mit Untersuchungen über die im Pflanzenreiche vorkommenden Gerbstoffe befasst und ihre Constitution zu ermitteln versucht haben, ist der Einblick in die Gerbsäurefrage des heutigen Tages ein durchaus unerquicklicher. Während der eine Chemiker auf Grund gewissenhafter Untersuchungen die Eigenschaften der Gerbsäure einer bestimmten Pflanze beschreibt und Vorschläge zu einer Bestimmungsmethode derselben macht, verwirft ein anderer die geäusserten Meinungen und belegt die erhaltenen Resultate, oft leichtfertig genug, mit dem Epitheton „absolut falsch“. Angesichts solcher Widersprüche in den Arbeiten von Männern, von denen man doch annehmen darf, dass sie einzig und allein den Ausbau der Wissenschaft im Auge haben, scheint es, als wäre die zu beantwortende Frage nicht genug präcisirt, als wäre man über die Definition des Begriffs „Gerbstoff oder Gerbsäure“ noch nicht im Reinen.

Hlasiwetz, neben Ph. Büch-  
Chemiker, welcher die ~~eigentlichen~~ der

Strecker derjenige  
bedeutungsvollsten

baren Stellen in unseren Kenntnissen über diese für die Technologie so wichtigen Substanzen offen bezeichnet, sagt mit völligem Rechte, der Begriff „Gerbstoff“ sei chemisch genommen etwas ebenso Unbestimmtes wie ein Harz oder ein ätherisches Oel und von den meisten derselben kenne man wenig mehr als ihre empirischen Formeln und einige Zersetzungsprodukte, deren Charakter noch zu ermitteln ist<sup>1)</sup>. Nach einer von mir im Jahre 1866 publicirten Abhandlung über die Gerbsäuren<sup>2)</sup> haben alle diejenigen Stoffe der organischen Chemie, die man zu den Gerbsäuren zu rechnen pflegt, nur das mit einander gemein, dass sie auf die Papillen der Schleimhaut der Zunge durch theilweises Incrustiren derselben eigenthümlich einwirken und das hervorrufen, was man mit dem Namen adstringirender Geschmack zu bezeichnen pflegt; ferner eine wässrige Leimlösung fällen und Niederschläge erzeugen, die sich in vieler Hinsicht verschieden verhalten, der mit gewissen Gerbstoffen wie mit dem Tannin der Galläpfel bewirkte, aber mit Gerbstoff gesättigte Leimniederschlag hat grosse Neigung, sich zu zersetzen, während der mit einer Lösung der Gerbsäure der Eichenrinde und der Valonia erzeugte Leimniederschlag sich äusserst haltbar erweist. Obgleich die meisten Gerbsäuren in wässriger Lösung mit geschwelltem Corium längere Zeit in Berührung gelassen, sich auf die Bindegewebefasern niederschlagen und Leder bilden, so erzeugen doch nur diejenigen Gerbsäuren den Anforderungen der Technik entsprechendes, namentlich der Fäulniss im gehörigen Grade widerstehendes Leder, welche mit Leimlösung haltbare Niederschläge geben. Wie oben bemerkt, zeichnet sich der Gerbstoff der Eichenrinde durch grosse Beständigkeit des Leimniederschlages und wie bekannt durch gerbende Eigenschaften dem Corium gegenüber aus. Ob das Gerbevermögen eines Gerbematerials ausser von der Menge der darin enthaltenen Gerbsäure auch noch von deren Molekulargewicht abhängig ist, wissen wir nicht. Es ist letzteres indessen vor der Hand zu bezweifeln, da der Process der Ueberführung der Blösse in Leder im wesentlichen ein auf physikalische Processe zurückzuführender ist. Nach der Meinung vieler Gerber wäre auch nicht allein die Menge der Gerbsäure einer Rinde, sondern auch die Art des Gerbstoffes darin für die Qualität des herzustellenden Leders von Belang.

Alle Gerbsäuren haben ferner das unter einander gemein, dass sie mit den sauerstoffreichen Oxydationsstufen einiger Metalle wie des Eisens und des Vanadins schwarze Färbungen in verschiedenen Nüancen geben und sich bei Gegenwart von Alkalien und alkalischen Erden bei Luftzutritt in kurzer Zeit in Humuskörper verwandeln. Sie fällen endlich die Alkaloide aus ihren wässrigen Lösungen.

Als Prototypus aller Gerbsäuren gilt bekanntlich der Gerbstoff der Galläpfel, der unter dem Namen Tannin<sup>3)</sup> in der Materia medica, in der

1) Journ. f. prakt. Chemie (1867) CI p. 98.

2) Zeitschrift f. analyt. Chemie (1866) V p. 3.

3) Zur Vermeidung von Missverständnissen sei hier ausdrücklich bemerkt, dass in obiger Abhandlung unter Tannin nur der aus den Quercus-Galläpfeln extrahirte Gerbstoff verstanden ist! D. Red.

modernen Wein- und Bierpathologie, in der Schwarzfärberei und zum Er-schweren der Seide, zur Fixirung einiger Theerfarben und des Alizarins in der Rothfärberei etc. etc., Verwendung findet, aber nie zur Lederbereitung dient und zwar keineswegs allein in Folge des hohen Preises der Galläpfel, sondern weil das Tannin im technologischen Sinne überhaupt kein Gerbstoff ist und wol lederähnliche Produkte, jedoch kein eigentliches Leder zu bilden vermag. Das Tannin ist bisher nur aus den Galläpfeln, sowol denen der Eiche, als auch den von einigen Rhusarten abstammenden, dargestellt worden. Ob es in dem Sumach oder in anderen als Gerbematerialien verwendeten Pflanzen sich finde, ist fraglich<sup>1)</sup>. So viel steht jedoch fest, dass mit dem Gallustannin identisches Tannin aus dem Sumach trotz vielfältiger Versuche und gegentheiliger Behauptungen bis auf den heutigen Tag noch niemals extrahirt worden ist!

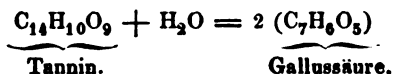
Da der Werth der Gerbematerialien nach dem Quantum der darin sich findenden Gerbsäure bemessen und dabei als Maassstab das Tannin der Gall-äpfel angelegt zu werden pflegt, so ist es selbstverständlich von Belang, die Constitution des Tannins und dessen Molekulargewicht genau zu kennen. Leider sind aber die Ansichten der Chemiker über diese überaus wichtigen Punkte, insbesondere über die Verwandlung des Tannins in Gallussäure, noch getheilt, wie aus folgender historischen Entwicklung der Tanninfrage hervorgeht. Nach der einen Anschauungsweise tritt bei der Verwandlung des Tannins in Gallussäure aller Kohlenstoff des ersteren wieder in letzterer Säure auf, so dass die Gallussäurebildung nur durch Andersgruppierung der Atome, vielleicht auch unter Mitwirkung der Wasserelemente vor sich geht; nach der andern Ansicht findet eine Spaltung des Tannins in der Weise statt, dass neben der Gallussäure mindestens noch ein kohlenstoffhaltiger Körper sich bildet.

Wetherill<sup>2)</sup> sprach 1847 auf Grund seiner Versuche die Ansicht aus, dass Tannin und Gallussäure isomer seien. Er erhielt aus 100 Th. Tannin höchstens 87,4 Th. Gallussäure. Seine Analyse des bei 110° ge-trockneten Tannins stimmte mit der Liebig'schen Formel  $C_9H_8O_6$ ; er hält es indess für wahrscheinlicher, dass die Formel  $C_7H_6O_5$  richtiger sei. Es ist nicht angegeben, wie Wetherill das Tannin dargestellt und es es gereinigt habe. Mulder<sup>3)</sup> trat hierauf mit der Ansicht auf, dass Tannin und Gallus-säure in ihrer Zusammensetzung nur durch die Elemente des Wassers sich unterschieden, indem er aus seinen Analysen für das Tannin die Formel

1) Der Gerbstoff der Myrobalanen ist von dem Tannin verschieden, wie später nachgewiesen werden wird. Er wird von Gallussäure begleitet. Das von R. Hen-nig (Deutsche Industriezeit. 1870 p. 48 u. Chem. Centralbl. 1870 p. 115) vorge-schlagene Verfahren anstatt aus den Galläpfeln aus den Myrobalanen Gerbsäure darzustellen, welche letztere 45 Proc. (?) Ausbeute gäben, bezieht sich daher nicht auf Tannin.

2) Journ. de pharm. (3) XII p. 107; Journ. f. prakt. Chemie XLII p. 247;

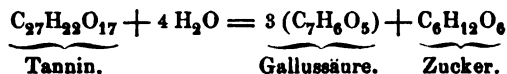
$C_{14}H_{10}O_9$  deducirte. Der Uebergang des Tannins in Gallussäure sei durch nachstehende Gleichung zu interpretiren:



Ad. Strecker<sup>1)</sup> machte bei Gelegenheit einer kritischen Arbeit über die Galläpfelgerbsäure (1854) geltend, dass die Mulder'sche Formel des Tannins zu wenig mit den analytischen Resultaten übereinstimme, als dass sie annehmbar wäre. Die Formel für das Tannin und die Mulder'sche Anschauung über den Process der Umwandlung des Tannins in Gallussäure fand jedoch Anklang, so u. A. bei Laurent<sup>2)</sup>, bei R. Wagner<sup>3)</sup> etc.

Auch Robiquet<sup>4)</sup> bekennt sich in positiver Weise zu der Ansicht, dass der Uebergang des Tannins in Gallussäure auf einer mit Aufnahme von Wasser verbundenen Umlagerung der Atome beruhe.

Allen diesen Ansichten trat Ad. Strecker<sup>5)</sup> in seiner oben citirten Arbeit entgegen, in welcher er sowol aus den mit H. Strecker ausgeführten Analysen des Tannins selbst, als auch aus dem Studium der Zersetzungsprodukte, die Ansicht vertrat, das Tannin sei ein in Gallussäure und Zucker zerlegbares Glycosid von der Formel  $C_{27}H_{22}O_{17}$ . Die Zersetzungsgleichung wäre:



Nach dieser Gleichung gäben 100 Th. Tannin

82,5 Proc. Gallussäure
29,1 „ Zucker
111,6

Die Versuche Strecker's ergaben nur 15 Proc. bis 22 Proc. Zucker. Die neue Formel wurde fast allenthalben adoptirt, obgleich ihr sofort oder kurze Zeit nach ihrem Bekanntwerden Gegner erwachsen, deren Versuche mit der Strecker'schen Anschauungsweise nicht in Einklang zu bringen waren. So sagt W. Knop<sup>6)</sup>: „Die zuversichtliche Darstellung des Tannins als eine Zuckerverbindung ist ein Irrthum, der ihrer weiteren Entwicklung hinderlich ist und ihre Natur völlig entstellt, ja auch nicht einmal zur Erklärung allgemein bekannter Eigenschaften dieser Säure ausreicht.“ Nach Knop wäre das Tannin den neutralen Fetten ähnlich constituirt, seine Formel sei  $C_{18}H_{16}O_{11}$  und das Tannin wäre das Digallat des Alkoholes  $C_4H_{10}O_4$ . Knop

1) Ann. der Chemie u. Pharm. (1854) XC p. 329.

2) Compt. rend. (1850) XXXI p. 352; Journ. f. prakt. Chemie XI p. 243.

3) Journ. f. prakt. Chemie (1850), Journ. f. prakt. Chemie LI p. 98; LII p. 456.

4) Compt. rend. (1852) XXXV p. 19; Journ. de pharm. (3) XXIII p. 241; XXVI p. 29; Journ. f. prakt. Chemie LVII p. 127; LXII p. 419.

5) Ann. der Chemie u. Pharm. (1854) XC p. 328—378.

6) Pharm. Centralbl. 1855 p. 658.

konnte endlich bis auf 4—6 Proc. Verlust, der aus Ellagsäure und einem Kohlenhydrate bestand, alles Tannin in Gallussäure überführen. Stenhouse, der in Bezug auf Gerbsäureuntersuchungen in neuerer Zeit mit Vorliebe als unfehlbare Autorität hingestellt zu werden pflegt, giebt ebenfalls an, dass man beim Kochen des Tannins mit hinreichend verdünnter Schwefel- oder Salzsäure „fast“ die ganze Menge des angewandten Tannins als Gallussäure erhalten könne<sup>1)</sup>.

Kawalier, der unter Rochleder's Augen 1858<sup>2)</sup> sich eingehend mit dem Tannin beschäftigte, kam zu dem Ergebnisse, dass die Menge des bei der Zersetzung des Tannins auftretenden Zuckers von dem Grade der Reinheit des Tannins abhängig sei und bis auf 4 Proc. herabgehen könne. Das Tannin sei daher keineswegs Glycosid, „man müsste denn annehmen, dass auf wenigstens 11 Moleküle von Gallussäure 1 Molekül Zucker käme.“ Nach Rochleder bliebe nichts übrig als anzunehmen, dass unter Aufnahme der Elemente des Wassers reines Tannin sich in Gallussäure umwandle. Hlasiwetz<sup>3)</sup> sagt in seiner schönen Arbeit „über die Beziehungen der Gerbsäuren, Glycoside, Phlobaphene und Harze“: „Ist das Tannin kein Glycosid, dann könnte es leicht eine Digallussäure sein, die der Gallussäure so entspricht, wie der Diäthylalkohol dem gewöhnlichen Glycol, und das Tannin hätte dann die Formel, die zuerst Mulder dafür aufgestellt hat, nämlich  $C_{14}H_{10}O_9$ .“

Von grosser Wichtigkeit für die Erkenntniss der Natur des Tannins ist eine Arbeit von J. Löwe<sup>4)</sup>, welcher mit aller Entschiedenheit die Ansicht, dass das Tannin ein Glycosid sei, zurückweist und experimentell nachzuweisen sucht, dass das Tannin ein Oxydationsprodukt der Gallussäure sei. Es gelang ihm, Gallussäure in (zuckerfreies) Tannin überzuführen. Die von Löwe beiläufig ausgesprochene Vermuthung, ein wässriger Auszug von gallussäurehaltigen Gerbematerialien werde bei vermehrtem Luftzutritt durch Oxydation der Gallussäure gerbstoffreicher werden, steht jedoch mit der praktischen Erfahrung in directem Widerspruch!

Eine weitere Bestätigung dafür, dass das reine Tannin kein Glycosid ist, findet sich in der jüngst publicirten Arbeit von Hugo Schiff<sup>5)</sup> über die Natur und Constitution der Gerbsäure. Durch Erhitzen bei 110° getrockneter Gallussäure mit Phosphoroxychlorid bis auf 100°, später bis auf 120° gelang es, die Gallussäure in (zuckerfreies) Tannin überzuführen. Das so gebildete (synthetische) Tannin wurde durch Kochen mit Salzsäure gänz-

1) Ann. der Chemie u. Pharm. (1843) XLV p. 12. Vergl. auch Gmelin, Handbuch der Chemie Bd. VII p. 885 u. Gerhardt, Lehrbuch der organ. Chemie 1855 Bd. III p. 968.

2) Chem. Centralbl. 1858 p. 579 u. 583.

3) Journ. für prakt. Chemie (1868) CV p. 364 u. Chem. Centralbl. 1868 p. 479.

4) Journ. für prakt. Chemie (1867) CII p. 119.

5) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft in Berlin 1871 p. 232; Chem. News 1871 Nr. 598 p. 226; Dingl. Journ. 1871 p. 470; Chem. Centralbl. 1871 p. 339.

lich in krystallisirte Gallussäure, und dieses ein zweites Mal in Tannin übergeführt. Nach Schiff's Ansicht wäre das (gereinigte) Tannin ein alkoholisches Anhydrid der Gallussäure, höchst wahrscheinlich Digallussäure (eine Vermuthung, die vor Jahren schon, wie oben erwähnt, Hlasiwetz <sup>1)</sup> ausgesprochen). Das in den Pflanzen enthaltene Tannin sei wahrscheinlich ein sehr leicht zersetzbares Glycosid einer Digallussäure, vielleicht von der von A. Strecker vorgeschlagenen Zusammensetzung.

Nach einer Arbeit Sacc's <sup>2)</sup> endlich ist das Tannin möglicherweise das Anhydrid der Gallussäure. 100 Theile Galläpfel geben ihm 43 Th. Tannin und nach dreimonatlicher Gährung 50 Th. Gallussäure. Der Vollständigkeit halber ist auch eine Arbeit von V. Griessmayer <sup>3)</sup> über das Verhalten von Stärke und Dextrin gegen Jod und Gerbsäure nicht unerwähnt zu lassen, in welcher gesagt ist, dass bei der Behandlung der Gerbsäure mit Jod Ellagsäure, Gallussäure, Zucker und Jodwasserstoffsäure sich bilden: „Das Jod bemächtigt sich zunächst einiger Atome Wasserstoff von der Gerbsäure, wodurch diese in Kohlehydrat und Gallussäure gespalten wird etc.“ Zugleich will er aber „nicht verhehlen, dass dieser Theil der Erklärung zweifelhaft oder geradezu irrtümlich sein mag“ <sup>4)</sup>.

Fassen wir die Resultate aller dieser Untersuchungen zusammen, so ergibt sich, dass es viele Arten von Tannin giebt, nämlich ein glycosereies und ein glycosereiches, und eine Unzahl von Tanninen, die in Bezug auf ihren Zuckergehalt in der Mitte liegen zwischen den beiden genannten Endgliedern. Ob das Verhalten aller dieser Tannine, deren Molekulargewichte sich innerhalb der bescheidenen Grenzen von 161 und 618 bewegen, gegen Leim, gegen Corium, gegen Chamäleon, ein gleiches ist, wissen wir nicht, ebenso wenig, ob die Dichten der wässrigen Lösung dieser verschiedenen Tannine mit „Hammer's Tabelle“ übereinstimmen oder nicht.

So lange man das Tannin nur als Collectivnamen gelten lassen kann für ein wechselndes Gemenge von Körpern, deren Natur zum Theil „total-unbekannt ist, so lange ist es „absolut“ unzulässig, „chemisch reines Tannin“, selbst von Trommsdorff bezogenes, als Ausgangspunkt einer Methode zur quantitativen Bestimmung des Gerbstoffgehaltes der Eichenrinde zu machen. Die nach einer solchen Methode erhaltenen Resultate haben für die Praxis mindestens einen sehr zweifelhaften Werth!

Von den Gerbematerialien, die für Gerber- und Färberzwecke grosse Wichtigkeit haben, verdienen besondere Beachtung, der Sumach, die Eichenrinde, die Valonia und die Bablachsoten.

1) Journ. für prakt. Chemie CV p. 365.

2) Compt. rend. (1871) LXXII p. 766; Chemic. News 1871 Nr. 607 p. 20; Monit. scientif. 1871 p. 512; Chem. Centralbl. 1871 p. 515.

3) V. Griessmayer, Ann. der Chemie u. Pharm. 1871 CLX p. 40—56.

4) Ich darf hier die Bemerkung nicht unterdrücken, dass mein verewigter College Ad. Strecker noch wenige Wochen vor seinem am 7. November 1871 erfolgten Tode, bei einer Besprechung der neueren Arbeiten über die Gerbsäure mir gegenüber seine im Jahre 1854 geäußerte Ansicht über die glycosidische Natur der Säure entschieden vertrat. R. Wr.

Der Sumach oder Schmach ist bekanntlich ein getrocknetes und zu einem gröblichen Pulver zerriebenes Gemenge der Blätter, Blattstiele und jungen Zweige verschiedener *Rhus*-Arten. Die im Handel vorkommenden Sumachsarten haben verschiedenen Ursprung, verschiedenes Gerbevermögen und sind je nach dem Orte ihrer Zubereitung verschiedenen Verfälschungen ausgesetzt. Es dürfte daher eine kurze Auseinandersetzung der waarenkundlichen Theile des Sumachs hier um so mehr am Platze sein, als die meisten Lehr- und Handbücher der technologischen Chemie, ja selbst die der Waarenkunde neusten Datums unvollständige und theilweise irrige Angaben über den Sumach enthalten, ferner die wenigen Chemiker, die bisher den Sumach zum Object einer (meist höchst oberflächlichen) Untersuchung machten, den Sumach *bona fide* vom Kaufmann entlehnten, unbekümmert darum, ob die dargebotene pulverförmige Droge in der That von dem Gerbersumach stammte oder vielleicht nur ein Gemenge von wahren Sumach mit fremden adstringirenden Pflanzentheilen war.

Der Sumach wurde zum Gerben der Häute schon zu Zeiten des Plinius<sup>1)</sup> verwendet.

Wie die internationalen Industrieausstellungen in London (1862) und Paris (1867) gezeigt haben, finden in den verschiedenen Ländern folgende Pflanzen zur Herstellung des Sumachs Verwendung: *Rhus coriaria*, *Rhus cotinus*, *Rhus glabrum*, *Rhus canadense*, *Rhus typhinus*, *Rhus pentaphyllum*, *Arbutus uva ursi* und *Coriaria myrtifolia*. Im europäischen und amerikanischen Handel kommen folgende Sumachsarten vor:

1. Sicilianischer Sumach (von *Rhus coriaria*) ist die geschätzteste Sumachsorte. Man unterscheidet Alcamo- oder Carini-Sumach, der als ein ziemlich feines, gut gesiebtes, von Holzstückchen völlig freies grünlich gelbes Pulver von angenehmem, an Thee erinnerndem Geruche erscheint, von einer zweiten, mehr rostgelben Sorte, die schwächeren Geruch und geringeres Gerbevermögen besitzt. Ein grosses Exportgeschäft für Sumach ist die Firma Gardner-Rose & Comp. in Palermo, welche für den metrischen Centner des besten sicilianischen Sumachs 185 Frs. verlangt.

2. Italienischer Sumach (ebenfalls von *Rh. coriaria*) aus Mittelitalien, namentlich dem früheren Grossherzogthum Toscana, ist ein schmutzigrünes Pulver, dessen Geruch lobbarem Leder nicht unähnlich ist. Sein Gerbevermögen steht dem des sicilianischen Sumachs weit nach. Es wird behauptet, der italienische Sumach, welcher mit dem in Istrien und Krain gebauten wol identisch ist, werde häufig mit Sondro-Blättern (*Pistacia lentiscus*?) vermischt.

3. Spanischer Sumach (von mehreren *Rhus*-Arten) kommt in drei Sorten vor, nämlich 1) als Malaga- oder Priego-Sumach, die beste Sorte, feines Pulver, von hellerer Farbe wie der sicilianische Sumach, röthliche Holzstückchen und Späne und nicht selten Samen enthaltend, von starkem und theeähnlichem Geruche; 2) als Malina-Sumach und 3) als Valladolid-Sumach. Letztere beiden Sorten sind minder geschätzt, heller als der Malaga-Sumach.

1) Vergl. C. Plinii Secundi Natur. Histor. Lib. XXII.



und grössere Mengen von weisslichen Holzspänen enthaltend. Der portugiesische oder Porto-Sumach kommt dem Malaga-Sumach sehr nahe, erscheint aber als gröberes, grünlich-gelbes Pulver, das gröbere weisse Holzspäne und nicht selten grössere Mengen von Sand beigemengt enthält.

4. Tyroler Sumach, aus den Blättern und Blattstielen von *Rhus cotinus* bestehend, wird in Südtirol, insbesondere im untern Etschthale, in Istrien und Dalmatien, so wie in der Umgegend von Wien gebaut. Die Blätter sind verkehrt eiförmig und nur zerbrochen, nicht gepulvert. Der Geruch erinnert an Eichenrinde. Diese Sumachsorte, so wie der sicilianische und italienische wird häufig mit Feigenblättern verfälscht, auch mit den Blättern des Flöhalant.

5. Französischer Sumach (von *Coriaria myrtifolia*). Man unterscheidet folgende vier Sorten:

a) Fauvis (Departement du Var; Umgegend von Brignolles) gleicht dem sicilianischen Sumach, ist jedoch heller, sein Geschmack ist gewürzhafter und ausserdem ist er weniger leicht zu conserviren;

b) Donzère (von den Ufern der Rhone; zu Donzère und Montélimar gewonnen); grobes körniges, aber gleichförmiges Pulver von dunkelgrüner Farbe und entschiedenem Ledergeruche. Sehr beliebte Sorte;

c) Redoul oder Redon (aus dem südlichen Frankreich, namentlich von den Ufern des Lot, des Tarn und der Garonne), feines, trocknes, graugrünes Pulver von heuähnlichem Geruche. Wenig geschätzte Sorte;

d) Pudis (aus dem südlichen Frankreich), feines oder wenig zusammenhaftendes Pulver von hellgelblichgrüner Farbe. Die geringste der französischen Sumachsarten.

An die vorstehenden Sorten von französischem Sumach schliesst sich der von den Arabern in Algerien zum Maroquingerben angewendete Texera-Sumach von *Rhus pentaphyllum* an.

6. Amerikanischer Sumach (von *Rhus glabrum*, *Rh. canadense* und *Rh. typhinus* herrührend), wird neuerdings in den Vereinigten Staaten in grosser Menge producirt und zwar zu Girardstown in Westvirginien (1), zu Georgetown im District Columbia (2) und zu Fredericksburg in Virginien (3) und (4). Der Gerbstoffgehalt ergab sich bei einer Untersuchung folgendermaassen (es ist nicht angegeben, nach welcher Methode der Gerbstoff bestimmt wurde):

	(1)	(3)	(3)	(4)
Gerbstoff	20,8	18,25	23,5	28,2

7) Schwedischer Sumach. In Dalekarlien stellt man Sumach aus den Blättern der Bärentraube (*Arbutus uva ursi*) her, einer Pflanze, die schon von Hermbstädt<sup>1)</sup> neben den Blättern und Blattstielen vom Preiselbeerstrauch (*Vaccinium Vitis idaea*) als Surrogat des Sumachs in der Gerberei<sup>2)</sup> und Färberei empfohlen wurde.

1) Edward Bancroft, Neues englisches Färbbuch, Nürnberg 1818 Bd. II p. 127.

2) A. Kawalier (1853) erhielt bei einer Untersuchung der Blätter der Bärentraube (Journ. für prakt. Chemie LVIII p. 195) das überraschende und mit der

Wenn man von einigen kurzen Notizen über den Sumach und den in ihm enthaltenen Gerbstoff von Bartholdi und Morin absieht, so war J. Stenhouse<sup>1)</sup> vor fast dreissig Jahren der Erste, der sich ausführlicher mit dem Sumach befasste. Er fand, dass in dem Sumach (die Sorte des untersuchten Sumach ist nicht näher bezeichnet) neben Gallussäure sich ein Gerbstoff vorfinde, der beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure und Salzsäure Gallussäure gäbe. Er schloss daraus, dass der Sumachgerbstoff dem Tannin ähnlich sei. Versuche Tannin aus dem Sumach darzustellen, sind von Stenhouse nicht gemacht worden. Bei einer Arbeit über die quantitative Bestimmung der Gerbsäure, die ich vor 6 Jahren publicirte, war ich veranlasst, Sumach auf Tannin zu prüfen. Ich bediente mich hierzu und zu den späteren Versuchen einer von mir selbst bereiteten Sumachsorte von *Rhus coriaria*, das in dem hiesigen botanischen Garten cultivirt worden war. Meine Assistenten Pfeifer und W. Schenk fanden wie Stenhouse Gallussäure und neben dieser in namhafter Menge eine Gerbsäure, ich nenne sie Sumachgerbstoff, die bei der trockenen Destillation neben Krystallen von Oxyphensäure eine braune Flüssigkeit lieferte, die mit Eisensalzen zwar eine schwarzblaue Färbung, aber beim Abdampfen keine Pyrogallussäure gaben. Beim Kochen der aus der Cinchoninverbindung abgeschiedenen Gerbsäure mit verdünnter Schwefelsäure erhielten wir zweifelhafte braune Körper (Phlobaphene?), die bei der trockenen Destillation keine Pyrogallussäure, sondern Oxyphensäure gaben. In der von den braunen Körpern getrennten Flüssigkeit ist eine flüchtige organische Säure in grösserer Menge vorhanden, deren Geruch an Angelicasäure erinnert. Alle Versuche, die später angestellt wurden, aus dem Sumach des *Rhus coriaria* Tannin darzustellen, blieben erfolglos.

Im Jahre 1868 veröffentlichte P. Bolley<sup>2)</sup> neben anderen Arbeiten auch eine kurze Abhandlung von R. Bähr über den Gerbstoff des Sumachs. Es sollte darin der Beweis geführt werden, dass der Sumachgerbstoff mit dem Tannin identisch sei. Nun der hierzu eingeschlagene Weg war sicher ein origineller. Es wurde nämlich Extract von sicilianischem Sumach mit verdünnter Schwefelsäure gekocht (ohne vorher die dem Sumach in reichlicher Menge sich findende Gallussäure abzuschneiden!), die Schwefelsäure sodann mit Bariumcarbonat entfernt und aus dem Filtrat, das süsslich und zugleich adstringirend schmeckte (mithin den Gerbstoff wol noch unverändert enthielt?) Gallussäure dargestellt. Ein mit Weingeistäther bereiteter Auszug des Sumachs gab bei der Sublimation Pyrogallussäure. Mit dieser Arbeit meinte Bähr bewiesen zu haben, dass der sicilianische Sumach Tannin enthalte. Ich habe (am 11. Juni 1868) in einem Briefe an Bolley gegen eine solche Behandlungsweise einer wissenschaftlichen Frage Protest eingelegt und geäussert, dass Jeder, der die Gerbsäurefrage studirt und die Literatur an der

bewährten Anwendung dieser Blätter nicht in Einklang zu bringende Resultat, dass dieselben zwar Gallussäure in reichlicher Menge, aber nur Spuren von Gerbsäure enthalten.

1) Annal. der Chemie und Pharm. XLV p. 8—15.

2) Journ. für prakt. Chemie CIII p. 487.

Quelle aufzusuchen gewöhnt ist, die Ueberzeugung gewinnen muss, dass Bähr's Versuch mit meinen Behauptungen in keinem Zusammenhange steht. Ich habe mich in letzterer Hinsicht geirrt.

C. Neubauer<sup>1)</sup> bricht in seiner Arbeit über die quantitative Bestimmung des Gerbstoffgehaltes der Eichenrinde die Gelegenheit vom Zaune, mir gegenüber zu behaupten: „Bähr habe diese Angaben — nämlich die von Stenhouse — bestätigt“, während doch aus Bähr's Arbeit nur die nie bestrittene Thatsache folgt, dass der von ihm untersuchte Sumach Gallussäure enthält!

Nach einer Untersuchung von Günther<sup>2)</sup>, von welcher mir die Ergebnisse leider nur im Auszuge vorliegen, ist der Sumachgerbstoff mit dem Tannin nicht identisch. Im Verhalten gegen Leim zeigte sich bei beiden eine bedeutende Differenz. Der Sumachgerbstoff sei glycosidisch, gäbe der Gallussäure ähnliche Zersetzungsprodukte und die aus dem Gerbstoff abgespaltene Gallussäure liefere durch Einwirkung concentrirter Schwefelsäure leicht secundäre Zersetzungen. Die den Gerbstoff in dem Sumach begleitende gallussäureartige krystallinische Substanz habe mehr Wasserstoff und ein höheres Molekulargewicht als die gewöhnliche Gallussäure. Welche Sumachsorte Günther der Untersuchung unterwarf, ist nicht bekannt.

Dass man wie Stenhouse<sup>3)</sup> sagt und seine Nachbeter wiederholen, den Sumach als „Ersatzmittel für Galläpfel“ in der Türkischrothfärberei anwende, ist nicht wörtlich zu nehmen. Niemals wird der den präparativen Operationen (Reinigen und Oelen) unterworfenen Baumwollstoff behufs des Gallirens mit Sumach allein, sondern mit einem Gemisch von Sumach und Galläpfeln behandelt. Um allen Anforderungen entsprechendes Türkischroth herzustellen, genügt nach der Ansicht der Rothfärber das Tannin der Galläpfel allein nicht, sondern es ist hierzu der Gerbstoff des Sumachs unentbehrlich, es kann jedoch letzterer durch den der Myrobalanen und der Dividivi ersetzt werden. Bei der mangelhaften Kenntniss der übrigen Sumachbestandtheile muss indess bis auf weiteres zugegeben werden, dass neben der Gerbsäure auch andere Bestandtheile des Sumachs den Fixationsprocess der Krappfarbstoffe auf die Baumwollfaser zu unterstützen vermögen. (Fortsetz. folgt.)

#### Literatur.

- 1) O. L. Erdmann, Grundriss der allgemeinen Waarenkunde. Zum Gebrauche für Handels- und Gewerbschulen so wie zum Selbstunterrichte. Siebente Auflage von Ch. R. König. Mit 43 Holzschnitten und einer Tafel mit mikroskopischen Abbildungen. Leipzig 1871. J. A. Barth.

Der seit länger als einem Menschenalter beim ersten Unterrichte in der Waarenkunde in den Handelsschulen benutzte und geschätzte Erdmann'sche Grundriss

- 
- 1) Zeitschrift für analyt. Chemie 1871 p. 22.
  - 2) Günther, Beiträge zur Kenntniss der im Sumach, in den Myrobalanen und in der Dividivi vorkommenden Gerbsäuren. Dorpat 1871; im Auszuge Zeitschrift für analyt. Chemie 1871 p. 359.
  - 3) Annal. der Chemie und Pharm. (1843) XLV p. 12.

ist nach dem Tode des Verf.'s von Chr. R. König, Oberlehrer in Leipzig, in siebenter Auflage herausgegeben worden. Ein Buch, welches wie das vorliegende durch zahlreiche Auflagen ebenso viele Klärungs- und Verbesserungsprocesse durchgemacht hat, lässt von vornherein keinen Zweifel aufkommen, dass es den Anforderungen entsprechen und zeitgemäss bearbeitet sein wird. Und in der That giebt sich bei Durchsicht des Buches zu erkennen, dass die neue Auflage sorgfältig revidirt und mit den wichtigsten derjenigen Zusätze versehen worden, die durch die Entwicklung der Waarenkunde geboten waren. Unter den Lehrbüchern der Waarenkunde geringeren Umfangs steht Erdmann's Grundriss ohne Widerrede an erster Linie.

- 2) A. Husemann (in Chur) und Theod. Husemann (in Göttingen), Die Pflanzenstoffe in chemischer, physiologischer, pharmakologischer und toxikologischer Hinsicht. Für Aerzte, Apotheker, Chemiker und Pharmakologen. Berlin 1871. Jul. Springer.

Das vorstehend bezeichnete Buch giebt eine klare und vollständige Uebersicht der Pflanzenstoffe, ihrer Darstellung und der einschlägigen Literatur und ist, obgleich wesentlich für den Pharmaceuten und Mediciner verfasst, doch auch dem chemischen Technologen als ein zuverlässiges Handbuch zum Nachschlagen über Gegenstände der organischen Chemie ganz unentbehrlich. In Bezug auf Umfang und Reichhaltigkeit steht es in der Mitte zwischen Gmelin und den kleineren Handbüchern der organischen Chemie.

- 3) Emil Fleischer, Die Titrimethode als selbständige quantitative Analyse. Leipzig 1871. A. Barth.  
4) R. Rieth, Die Volumetrie oder chemische Maassanalyse. Mit 30 Holzschnitten. Bonn 1871. Max Cohen und Sohn.

Beide Bücher geben gründliche Anleitung zur Ausführung maassanalytischer Arbeiten im Laboratorium, das letztere mit Zugrundelegung der Lehren und Formeln der modernen Chemie und sind beide als vorzügliche Leitfäden bestens zu empfehlen. Bei einer neuen Auflage könnten jedoch die technischen Analysen (z. B. von Seife, von Chlorkalk, von Braunstein etc.) eine ausführlichere und den Bedürfnisse der Techniker mehr entsprechende Behandlung finden.

- 5) Wöhler, Grundriss der organischen Chemie. Bearbeitet von Rud. Fittig. Leipzig 1872. Duncker u. Humblot.

Von Wöhler's allgemein geschätztem Grundriss liegt nun die achte Auflage vor, Beweis genug, dass auch in den Händen des Neubearbeiters Fittig das Buch durchweg auf der Höhe der Wissenschaft erhalten wurde. In der neuen Auflage ist zwar das nämliche Eintheilungsprincip wie früher befolgt, doch wurde das System die Kohlenwasserstoffe als Ausgangspunkt für die Betrachtung der übrigen Körpergruppen zu wählen, consequenter durchgeführt. Der Grundriss sei den technischen Chemikern als eins der besten und zuverlässigsten unter den kleinen Lehrbüchern der organischen Chemie bestens empfohlen.

- 6) Rudolf Fittig, Grundriss der unorganischen Chemie. Leipzig 1871. Duncker u. Humblot.

Nach dem den Grundriss begleitenden Vorwort ist das vorliegende Buch im Wesentlichen dazu bestimmt, einem Bedürfniss abzuheffen, welches sich dem Verf. bei seinen Vorlesungen über unorganische Chemie fühlbar machte. Da eine neue Auflage von Wöhler's unorganischer Chemie nicht mehr erscheint, so hielt es der Verf. für indicirt, die in Folge von Wöhler's Entschlusse entstehende Lücke durch sein „im Geiste der modernen chemischen Forschung gehaltenes Buch“ zu füllen.

- 7) **Büchner, Ph. Th.**, Lehrbuch der anorganischen Chemie nach den neuesten Ansichten der Wissenschaft. Mit Holztischen und einer farbigen Spectraltafel. Erste Abtheilung. Braunschweig 1871. Fr. Vieweg u. Sohn.

Das vorstehend bezeichnete Buch, dessen erste Abtheilung vorliegt, bezüglich seines Umfangs in der Mitte stehend zwischen den kleineren Lehrbüchern der anorganischen Chemie von **Rammelsberg**, von **v. Gorup u. A.** und dem Lehrbuche von **Otto**, ist unstreitig eine der gelungensten Arbeiten, die seit Jahren auf dem Gebiete der modernen Chemie erschienen sind und deren Tendenz ist, die Reformen in der organischen Chemie auch auf den anorganischen Theil dieser Wissenschaft zu übertragen. Zum Verständnisse der chemischen Prozesse sind die atomistischen und die typischen Molekularformeln neben einander gestellt. Nach Beendigung des Werkes, das wir jetzt schon dem chemisch-technologischen Publikum als ein vorzügliches und gewissenhaft verfasstes Lehrbuch auf das wärmste empfehlen, werden wir auf dasselbe des Näheren zurückkommen.

- 8) **Zängerle, Max** (Professor am Realgymnasium in München), Lehrbuch der Chemie nach den neuesten Ansichten der Wissenschaft für den Unterricht an technischen Lehranstalten. München 1870. Julius Grubert.

Für den Unterricht an denjenigen technischen Mittelschulen (Realgymnasien, Ober-Real Schulen, höheren Gewerbeschulen), an denen die Chemie „in moderner Form“ vorgetragen wird, möchte **Zängerle's** Lehrbuch nicht in letzter Reihe der Berücksichtigung werth sein. Die Darstellung ist eine ganz vorzügliche, die bei zweckmässiger Kürze mit Hervorhebung des Wesentlichen doch eine genügende Ausführlichkeit verknüpft, welche den Leser in den Stand setzt, sich schnell in den betreffenden Abschnitt hineinzufinden. Der Verf. erreicht dies durch eine gleichmässige planvolle Behandlung seines Gegenstandes, so wie durch kritische Sichtung des vorhandenen Materials. Ref. empfiehlt daher das vorliegende Werk der Beachtung.

- 9) **Koller, Th.** (Rektor und k. Lehrer der Chemie an der Gewerbeschule in Aschaffenburg), Elementarlehrbuch der Chemie. Nach den neuesten Ansichten der Wissenschaft für den Unterricht an Gewerbe-Real- und Präparandenschulen. Regensburg 1870. G. J. Manz.

Unter den kleineren Lehrbüchern der modernen Chemie, deren Aufgabe es ist, in das Gebiet dieser Wissenschaft einzuführen, nimmt **Koller's** „Elementarlehrbuch“, wie es der Verf. mit vielleicht zu grosser Bescheidenheit nennt, einen ehrenvollen Platz ein. Nach der Ansicht des Referenten möchte das vorliegende Buch zum Gebrauche in den Handwerkerschulen und gewerblichen Fortbildungsanstalten besonders geeignet erscheinen. Es ist kurz und bündig geschrieben und verlässt allem Dilettantismus abhold, nie den wissenschaftlichen Boden.

- 10) **Böttger, R. und Graeger, N.**, Handwörterbuch der technischen Chemie für Fabrikanten, Gewerbtreibende, Künstler, Droguisten etc. Zweite vermehrte Auflage. Weimar 1872 (1871). B. F. Voigt.

Das im Jahresberichte 1866 p. 308 besprochene Handwörterbuch der technischen Chemie liegt abermals vor und zwar in einer „zweiten vermehrten Auflage“, die sich von der ersten jedoch nur dadurch unterscheidet, dass ihr auf 54 Seiten ein Nachtrag beigegeben ist, der eine grosse Anzahl neuer und in dem Hauptwerke nicht erwähnter Artikel enthält. Merkwürdigerweise ist in dem Nachtrage der wichtige Stoff, das Anthracen, nicht mit aufgenommen, während anderen minder wichtigen und nicht gerade neuen Gegenständen, z. B. dem Archimedischen Principe, dem

Fahamthee, dem Myrosin etc. unverhältnissmässig viel Raum gegönnt wurde. Ein gutes Handwörterbuch der technischen Chemie als Nachschlagebuch ist fürwahr ein dringendes Bedürfniss, das aber durch das vorliegende Buch — wir bedauern es ausdrücklich betonen zu müssen — nur höchst unvollkommen befriedigt wird.

- 11) Repertorium der technischen Literatur. Neue Folge, die Jahre 1854 bis einschliesslich 1868 umfassend. Im Auftrage des Königl. Preussischen Ministeriums für Handel, Gewerbe und öffentliche Arbeiten herausgegeben von Bruno Kerl, Professor an der Königl. Bergakademie in Berlin, Mitglied der Königl. techn. Deputation für Gewerbe. Erster Band (A—K). Leipzig, Verlag von Arthur Felix. 1870 u. 71.

Auf Grund des bei der Königl. technischen Deputation für Gewerbe in Berlin vorhandenen handschriftlichen Materials zusammengestellt, erscheint dieses Werk in 3—4 Lieferungen, jede zu etwa 20 Bogen. Dasselbe schliesst sich nach Inhalt und Form der Schubarth'schen Schrift gleichen Titels an, welche die Jahre 1823—1853 umfasst und 1856 im Verlage der Decker'schen Geh. Ober-Hofbuchdruckerei herausgekommen ist. Der vorliegende erste Band enthält unter Anderem die Artikel Ambos, Ausstellung, Brennmaterialien, Bergbau, Blei, Brunnen, Centrifugalmaschinen, Compass, Draht, Dampfmaschinen, Eisen, Eisenbahnen, Elektrizität und Magnetismus, Erdarbeiten, Email und Glasuren, Erdbohrer, Festigkeit, Förmerei und Giesserei, Gebläse, Goldgewinnung, Hammerwerke, Heizung und Feuerungseinrichtungen. An der Fortsetzung des in 2 Lieferungen herauszugebenden zweiten Bandes wird rüstig gearbeitet.

---

#### IV. Gruppe.

## Glasfabrikation und Keramik, Gyps und Mörtel.

### A. Glasfabrikation.

Bei der Tafelglasfabrikation will W. W. Pilkington<sup>1)</sup> (auf den Glaswerken zu St. Helen's in Lancashire) das Aufsprengen der Walzen behufs des Streckens anstatt wie gewöhnlich mittelst des Sprengens vielmehr durch den Strahl eines brennbaren Gases, namentlich Kohlenoxydgas, bewirken, wobei der Druck der Luft in der Walze zweckmässig über oder unter dem der atmosphärischen Luft gehalten werden soll.

Jul. Helff<sup>2)</sup> liess sich einen Glasschmelzofen mit Gasfeuerung (für Bayern) patentiren. Dieser durch Fig. 55 bis 60 dargestellte Ofen besteht aus dem eigentlichen Ofenraum *aa* und den Gasgeneratoren *bb*. Das innere Mauerwerk sowol des Ofenraumes, als auch der Generatoren wird aus feuerfesten Steinen ausgeführt, die äusseren Mauern dagegen aus gewöhnlichen Ziegelsteinen. Das Aufgeben des Brennmaterials geschieht durch die Trichter *cc* (Fig. 55). Der Kanal *d* erhält durch einen Ventilator die zur Verbrennung nöthige Luft und ist, bei Anlage mehrerer Ofen neben einander, durchgeführt. Mit dem Kanal steht eine Röhre *ee* (Fig. 60) in Verbindung, welche die Luft unter den Rost der Generatoren führt. Durch die Drosselklappen *ff* wird der Luftzutritt so regulirt, dass das Brennmaterial nur in Kohlenoxyd- und Kohlenwasserstoffgas verwandelt wird. Eine zweite Röhre *g* (Fig. 57) verbindet den Kanal *d* mit dem Kanal *h*, aus welchem die zur Verbrennung nöthige Luft durch die Düsen *iiii* und die Züge *kkkk* zu den aus den Generatoren entweichenden Gasen gelangt, so dass das Kohlenoxyd- und Kohlenwasserstoffgas zu Kohlensäure und Wasser verbrennen. Aus den Zügen tritt die Flamme in den Ofenraum *a*, umspielt die Tiegel *lll* und

1) W. W. Pilkington, Deutsche Industriezeit. 1871 p. 328.

2) Jul. Helff, Bayer. Industrie- und Gewerbebl. 1870 p. 363; Polyt. Centr. 1871 p. 516.

gelangt durch die Züge *mmm* in die Schornsteine *nn*. Die abziehende Flamme kann man entweder zum Erwärmen des Windes oder zur Heizung von Kühlöfen verwenden. Die Tiegel werden durch die Oeffnung, welche entsteht, wenn man die Thonplatten *ooo* (Fig. 55) entfernt, in oder aus dem

Fig. 55.

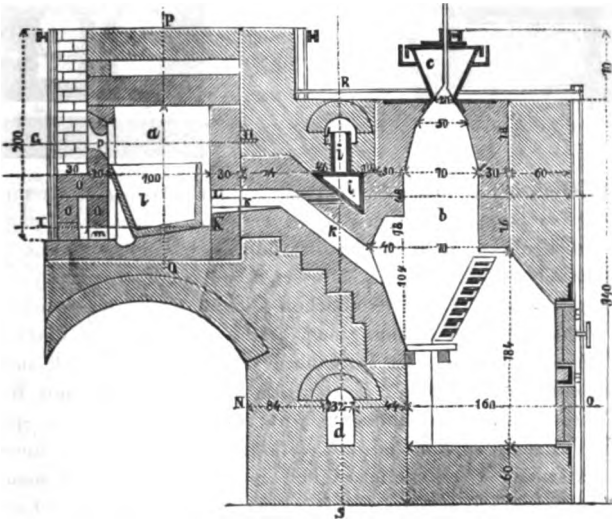


Fig. 56.

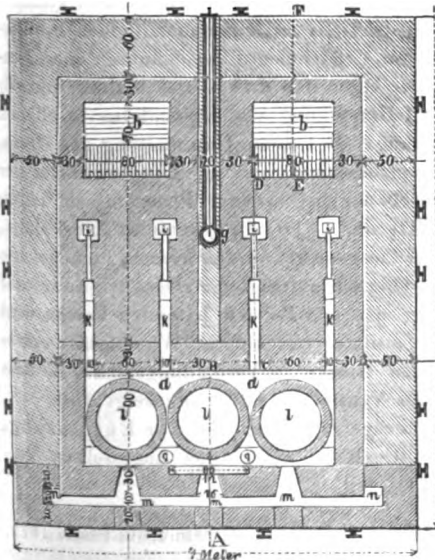


Fig. 57.

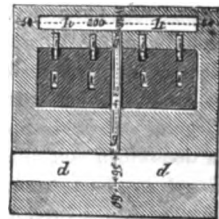


Fig. 58.



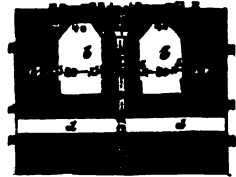


Ofen gebracht, *ppp* sind die Arbeitsöffnungen. Während des Schmelzprocesses sind die Oeffnungen durch Kuchen von feuerfester Masse geschlossen. Das Herdglas kann durch die mit Thonstöpseln verschliessbaren Löcher *q q* (Fig. 56) entfernt werden.

Fig. 59.



Fig. 60.



Dieser Ofen bietet folgende Vortheile: 1) Ersparniss an Brennmaterial. Durch die Drosselkappen in den Röhren *ee* und *g* lässt sich nämlich der Luftzutritt so reguliren, dass eine vollständige Verbrennung ohne Luftüberschuss, somit neben dem grössten calorischen auch der grösste pyrometrische Effect zu erzielen ist. 2) Anwendbarkeit jeder Art von Brennstoff. Je nach der Beschaffenheit desselben kann man, bei der Combination eines Treppenroste mit einem Planroste, die Luft durch den einen oder den andern oder durch beide einströmen lassen. Es ist dies durch die Art und Weise, wie man die Verbrennungsrückstände entfernt, zu erzielen. 3) Ersparniss an Alkalien und Erzeugung reineren und stärkeren Glases, da eine höhere Temperatur erzielt wird. 4) Regelmässigkeit im Betriebe, indem man von den Witterungsverhältnissen unabhängig ist. 5) Raumersparniss. Ein jetziger grosser rheinischer Ofen, mit einer monatlichen Produktion von 1200 Ctrn. Glas, erfordert einen Raum von 18 auf 20 Meter, während in dem gleichen Raume sechs Oefen vorliegender Konstruktion mit einer monatlichen Produktion von 2400 Ctrn. zu errichten sind. 6) Leichte Ausdehnung oder Einschränkung der Fabrikation, da jeder Ofen nur drei Tiegel enthält und für sich fortbetrieben werden kann. 7) Herstellung von Krystallglas in offenen Tiegeln, selbst bei Steinkohlenfeuerung. 8) Leichte Unterhaltung des Ofens, da demselben von allen Seiten gut beizukommen ist. 9) Längere Dauer der Tiegel, insofern dieselben nicht mehr der bei directer Feuerung so häufig vorkommenden Stichflamme ausgesetzt sind. 10) Ersparniss an Arbeitslohn, weil die Arbeitskräfte zweckmässiger ausgenutzt werden können, und leichte Controle der mit dem Betriebe des Ofens beauftragten Arbeiter. Sowol auf dem Comptoir, als im Schlafzimmer der den Betrieb leitenden Person wird ein durch eine Bleiröhre mit dem Ventilator verbundener Windmesser aufgestellt, welcher mit einer elektrischen Glocke in Verbindung steht, so dass jede Unregelmässigkeit im Gange des Ventilators sofort angezeigt wird.

H. E. Benrath<sup>1)</sup> lieferte Beiträge zur Theorie der Entglasung, die wir nachstehend im Auszuge mittheilen. Alle bisher angestellten Ver-

1) H. E. Benrath, Dr. der Chemie, Beiträge zur Chemie des Glases 1871. Dorpat, C. Mattiesen (p. 36—63).

suche, sagt der Verf., haben gelehrt, dass alle Gläser sich als entglasbar erweisen und dass hauptsächlich solche Massen, die eine grössere Menge Kieselerde enthalten, als der Formel  $RO, 8 SiO_2$  entspricht, wie Pelouze<sup>1)</sup> gezeigt hat, besonders leicht krystallinisch werden. Dumas, der auf die Frage näher eingegangen, hat die Ansicht wiederholt ausgesprochen, es schieden sich aus der homogenen Glasmasse während der Entglasung verschiedene isomorphe Verbindungen aus; und ziemlich verbreitet ist in dieser Hinsicht sogar die, unter Anderem von Stohmann ausgesprochene Meinung: „ob diese Krystallisationen im Glase bestimmte Verbindungen, oder nur zusammenkrystallisirte Gemenge isomorpher Silicate, ist wol nicht zu entscheiden, die empirischen Formeln, welche sich aus der Analyse herleiten lassen, sind ebenso complicirte, wie die für die übrige Glasmasse, und geben uns kaum ein Bild über die Constitution der Verbindung.“ Durch die im Vorstehenden aufgeführten Entglasungserscheinungen direct auf die für Theorie und Praxis wichtige Frage hingeführt, sah Verf. sich veranlasst, den Versuch, der Lösung derselben wenigstens näher zu kommen, auf einem bisher unbetretenen Wege zu wagen, und die hiebei gewonnenen Resultate waren so unerwartete, dass solches ihn veranlasste, die betreffenden Versuche bereits jetzt der Oeffentlichkeit zu übergeben.

Liegen, wie erwähnt, zahlreiche Analysen entglaster Gläser vor, und erscheinen die Zusammensetzungen derselben auch oft, bringt man, wie bei den vorstehenden Berechnungen geschehen, den gefundenen Thonerdegehalt, als gelöstem Thon angehörig, mit der zugehörigen Quantität Kieselsäure in Abzug, ziemlich einfach, und bestimmten Aequivalentverhältnissen sich enge anschliessend, wie z. B. die folgenden Zusammensetzungen von Pelouze<sup>2)</sup> hergestellter und entglaster Gläser.

	I.	II.	III.
Kieselsäure	77,8	80,1	82,2
Kalk . .	12,5	11,2	5,8
Natron . .	9,7	8,7	12,0
	100,0	100,0	100,0
<hr/>			
	5NaO, 7CaO, 42SiO <sub>2</sub>	5NaO, 7CaO, 48SiO <sub>2</sub>	2NaO, CaO, 12SiO <sub>2</sub>
Kieselsäure	78,2	80,5	80,0
Kalk . .	12,2	10,9	6,2
Natron . .	9,6	8,6	13,8
	100,0	100,0	100,0

die eines von Dumas untersuchten entglasten Glases

	Gefunden:	Nach Abzug von 10,6 Proc. Thon	NaO, CaO, 5 SiO <sub>2</sub>
Kieselsäure	68,2	70,0	71,1
Thonerde .	4,9	—	—
Kalk . .	12,0	13,4	13,5
Natron . .	14,9	16,9	14,8
	100,0	100,0	100,0

1) Jahresbericht 1844.

2) Jahresbericht

so wie vieler anderen, so schien solches doch, wo derartige krystallinische, oft in ihrem Aeussern sehr ähnliche Massen der verschiedensten Basicität vorkommen, nicht Beweis genug dafür, dass wir es in jedem einzelnen Falle mit der homogenen Substanz einer, der Gesamtzusammensetzung der untersuchten Masse entsprechenden Verbindung zu thun hätten. Andererseits stehen die von Pelouze gewonnenen Resultate, die er in dem Satze zusammenfasst: „Das sich entglasende Glas erleidet keine Veränderung hinsichtlich der Natur oder Qualität seiner ursprünglichen Bestandtheile; die zu Kugeln zusammengehäuften Krystalle, welche durch eine Masse von durchsichtigem Glase von einander getrennt sind, sind in ihrer Zusammensetzung von letzterem nicht verschieden<sup>1)</sup>, nicht im Widerspruche mit der alten Ansicht Dumas', wie letzterer solches bereits selbst ausgesprochen, wenn er sagt<sup>2)</sup>: „Die Versuche Pelouze's zeigen zwar, dass sich durchsichtiges Glas, ohne Gewichtsabnahme, in Krystalle verwandeln kann, aber darüber, ob die das entglaste Glas bildenden Krystalle alle identisch seien, können Zweifel erhoben werden. Die im Handel vorkommenden Gläser sind unbestimmte Gemenge bestimmter Silicate. Wenn sie krystallinisch erstarren, so können sich die schwerer schmelzbaren von den anderen trennen, wie solches sich bei Metalllegirungen zeigt. Die zuerst gebildeten Krystalle können als feste Körper den Absatz weiterer veranlassen, die aus Verbindungen bestehen, welche ohne Vorhandensein des Krystallkerns nicht krystallisirt wären.“ Er ist daher der Ansicht, die von Pelouze erhaltenen Krystallmassen seien hinsichtlich ihrer Constitution als Analoga der aus einem Gemenge fester Fettsäuren erhaltenen, aufzufassen. Die mit Analysen belegte Angabe Dumas', dass nach seinen und Leblanc's Untersuchungen die krystallinischen Massen durchgängig mehr Kieselsäure enthielten, als die umgebenden amorphem, findet sich durch spätere Angaben bestätigt, und gelangte auch Verf., bei zahlreichen Versuchen, von denen einige hier Platz finden mögen, zu demselben Resultat.

Dasselbe Resultat ergaben auch vergleichende Analysen entglaster Barytgläser, nämlich ein durchgängiges Gesticigensein des Kieselsäuregehaltes der krystallinisch ausgeschiedenen Massen. Pelouze hat die Beleganalysen für seine Behauptung, dass amorphe und krystallinische Masse gleich zusammengesetzt seien, nicht publicirt. Wenn nun aber auch regelmässig die entglasten Massen kieselsäurereicher sich zeigten, als die unentglasten, so muss auf der anderen Seite zugegeben werden, dass der Unterschied im Kieselsäuregehalte zu gering, um auf denselben einigermaassen haltbare Schlüsse bauen zu können, ebensowenig bietet das Verhältniss  $\frac{\text{Kalk}}{\text{Natron}}$  in den getrennt-

ten Theilen, brauchbare Anhaltspunkte, um ein Auskrystallisiren, wegen grösseren Kalkgehaltes strengflüssigerer Silicate, hierauf gestützt, ableiten zu können, und doch lehrt die tägliche Erfahrung, dass eine Atombewegung innerhalb der Masse stattzufinden scheint. An geeigneten Probestücken kann

1) Jahresbericht 1855 p. 150.

2) Jahresbericht 1855 p. 150.

nan sich davon überzeugen, dass auf den ersten Anblick völlig krystallinisch entglast erscheinendes Glas, sich bei genauerer Untersuchung bereits dem unbewaffneten Auge als ein Gemenge krystallinischer und amorpher Partikel zu erkennen giebt, so besitzt Verf. ein Stück entglasteten Herdglases aus der Flasche eines Spiegelglasofens der Gesamtzusammensetzung:

Kieselsäure . . . . .	70,18
Schwefelsäure . . . . .	0,33
Thonerde (+ Eisenoxyd) . . . . .	4,55
Kalk . . . . .	11,51
Natron . . . . .	13,43
	<hr/>
	100,00

Bei dem Zeit- und Temperaturverhältnisse jedenfalls genügten, um eine durchgängige Entglasung hervorzurufen, das aber nur als von säulenförmigen Krystallen in allen Richtungen durchsetzte Grundmasse von muscheligen Bruch erscheint. Grundmasse und Krystalle haften dabei, wie meist, sehr fest an einander, so dass eine mechanische Trennung dem Verf. nicht gelang. War dieses feste Aneinanderhaften hier für die directe chemische Untersuchung der Einzelbestandtheile störend, und machte solche unthunlich, so wirkte es für die mikroskopische Untersuchung der parallel- oder radialstrahligen Masse feineren Gefüges günstig. Um über die Homogenität oder Nicht-homogenität derselben in's Klare zu kommen, untersuchte Verf. zunächst einige Schliffflächen mikroskopisch, konnte indess keine Unterschiede zwischen den nadelförmigen Krystallen und etwa zwischen gelagerter Masse wahrnehmen, solche traten aber an der Form der Bruchflächen deutlich hervor, als an Stelle der angeschliffenen Stückchen mit dem Hammer abgechlagene Splitter unter das Mikroskop gebracht wurden. Hier waren neben den Krystallen und zum Theile an ihnen haftend Theile mit deutlich erkennbarem muscheligen Glasbruch zu erkennen. Man hat es somit nicht nur in den grobkrystallinischen, sondern auch in den feinstrahligen, scheinbar durchgängig krystallisirten entglasten Massen mit einem Gemenge krystallinischer und amorpher Theile, gewissermaassen mit Krystallen und amorph erstarrter Mutterlauge zu thun. Ist nun solches aber nur bei entglastetem Glase der Fall? — Bekanntlich war es bereits Leydolt<sup>1)</sup> gelungen, durch Anätzen fehlerfreier Glasplatten mit Flusssäuredämpfen und galvanoplastischer Copie der gewonnenen neuen Oberflächen Krystalle in der scheinbar homogenen Glasmasse nachzuweisen. Verf. behandelte mehrere, verschieden zusammengesetzte Glasproben mit geschmolzener Oberfläche einige Minuten hindurch mit concentrirter wässriger Flusssäure, darauf, behufs Versetzung sich etwa abgelagert haben könnenden Flussspathes, mit englischer Schwefelsäure in der Wärme, und dann wiederholt mit Salzsäure angesäuertem Wasser, und gewann bei allen in dieser Weise behandelten Proben Oberflächen, auf denen sich, unter dem Mikroskop (100—200 mal Vergrößerung), zahlreiche Krystallgruppen erkennen liessen. Die feinen,

bald zu Büscheln, bald zu Kugeln vereinigten Nadeln sind vorherrschend, bei ein paar Proben indess zeigten die blossgelegten Krystalle entschieden hexaëdrische und octaëdrische Formen, somit dieselben, die Daubrée <sup>1)</sup> in seinem durch überhitzten Wasserdampf zersetzten Glase erkannte. Die letzteren Formen beobachtete Verf. z. B. in einem Weinglase der Hütte Notzjö bei Tawastehus, dessen Zusammensetzung:

Kieselsäure . . . .	74,37
Schwefelsäure . . . .	0,25
Thonerde + Eisenoxyd	0,71
Kalk . . . . .	9,02
Kali + Natron . . . .	15,65
	<hr/> 100,00

Zweierlei ging aus den eben angeführten Versuchen mit Bestimmtheit hervor: a) dass, bezeichnet man mit „entglastes Glas“ theilweise krystallinisches, alles Glas entglast ist und b) dass die krystallinischen Theile, wenigstens manche derselben, von Flusssäure weniger angegriffen werden, als die sie einschliessende Masse. Es lag somit zunächst die Frage vor, ob Krystalle und umgebende Masse gleicher oder verschiedener Zusammensetzung. War, was *a priori* wahrscheinlich erschien, die Zusammensetzung der formal unterschiedenen Bestandtheile des Glases nicht dieselbe, so musste, auf Grundlage der obigen Beobachtungen, sich solches analytisch nachweisen lassen, wenn eine Portion Glas mit einem zu vollständiger Zersetzung derselben nicht hinreichenden Menge Flusssäure behandelt, das Zersetzte entfernt und der Rest untersucht wurde. Der Prüfung in angegebener Weise wurden zunächst zwei Proben vollkommen fehlerfreien, gut durchgeschmolzenen Spiegelglases unterworfen.

#### I. Englisches Glas unbekannter Hütte.

Kieselsäure . . . . .	70,05
Schwefelsäure . . . . .	Spur
Thonerde + Spur v. Eisen u. Mangan	0,85
Kalk . . . . .	16,55
Natron . . . . .	12,55
	<hr/> 100,00

7 Grm. dieses Glases wurden, fein gepulvert, mit wässriger Flusssäure digerirt eingedampft, und mit überschüssiger Schwefelsäure in üblicher Weise zersetzt, mit salzsäurehaltigem Wasser aufgenommen und möglichst rasch und vollkommen ausgewaschen. Es blieben auf dem Filter 0,49 Grm. unzersetzten Rückstandes, dessen Zusammensetzung:

Kieselsäure . . . . .	70,34
Thonerde + Eisenoxyd	1,62
Kalk . . . . .	18,58
Natron . . . . .	9,51
	<hr/> 100,00

1) Ann. des chimie (5) XII p. 297.

## II. Das dünne Band, vom Gusshafen abgelassen:

	Zusammensetz. der Masse vor der Be- handl. mit HFl	Zusammensetz. des 0,2 der verwandten Subst. betrag. Restes
Kieselsäure . . . . .	68,67	69,91
Schwefelsäure . . . . .	0,80	Spur
Thonerde + wenig Eisenox. .	2,36	2,40
Kalk . . . . .	13,75	15,71
Natron . . . . .	14,42	11,98
	<hr/> 100,00	<hr/> 100,00

Der Vergleich zeigt, dass bei beiden Gläsern eine ähnliche Zersetzung stattgefunden hatte. Obgleich auf vollständiges Auswaschen des Gypses die grösste Sorgfalt verwandt worden, so dass selbst grössere Quantitäten des angesäuerten Waschwassers keinen Verdampfungsrückstand mehr lieferten, war in beiden Fällen der Kieselsäuregehalt des Rückstandes nur wenig, der Kalkgehalt desselben dagegen bedeutend grösser als der der ursprünglichen Substanz. Geht nun auch hieraus hervor, dass wir es innerhalb des durchsichtigen Glases mit verschiedenen zusammengesetzten Substanzen zu thun haben, und bestätigt dieses Verhalten der beiden fehlerfreien Gläser theilweise die citirte Behauptung Dumas', die Gläser des Handels seien unbestimmte Gemenge bestimmter Silicate, so lassen sich die gewonnenen Zahlenwerthe doch vorläufig kaum zur Beurtheilung der Constitution der krystallinischen Bestandtheile der durchsichtigen Glasmasse verwerthen. Wenn nun aber auch Gläsern, wie den eben besprochenen, die sich von sehr kleinen und zarten Krystallen erfüllt zeigten, keine ungetrübten Resultate abzugewinnen waren, da bei der Einwirkung der Flusssäure die wechselnde Grösse des Kornes des Glaspulvers von bedeutendem Einflusse auf die Zusammensetzung des Rückstandes sein musste (die Flusssäure kann ja nur oberflächlich wirken und der krystallinische Bestandtheil, oder die Bestandtheile, sind, wären sie selbst reiner Quarz, in Bezug auf die Einwirkung der Säure von der Grundmasse nur graduell verschieden), so lag doch die Möglichkeit vor, dass solches bei den gröber krystallinischen augenscheinlich entglasten Massen besser gelinge, und wandte Verf. daher seine Aufmerksamkeit dem Verhalten solcher Proben bei ihrer theilweisen Zersetzung durch Flusssäure zu. Zunächst wurde im Kühlofen entglastes Spiegelglas parallelfaseriger Structur, dessen Zusammensetzung:

Kieselsäure . . . . .	71,08
Schwefelsäure . . . . .	0,47
Thonerde + Eisenoxyd . . .	1,49
Kalk . . . . .	15,82
Natron . . . . .	11,14
	<hr/> 100,00

nachdem die ganze zu dem Versuche erforderliche Masse im Achatmörser gepulvert, in obiger Weise geprüft. 5,26 Grm. des möglichst fein gepulverten Glases wurden mit Wasser, dem ca. 5 Proc. concentrirter wässeriger

gedampft, mit mit Salzsäure stark angesäuertem Wasser aufgenommen und sorgfältig ausgewaschen. Das gesammte Waschwasser wurde eingedampft und im Verdampfungsrückstande gefunden:

Thonerde + Eisenoxyd	0,0260 Grm.
Kalk . . . . .	0,4180 "
Natron . . . . .	0,2765 "

In Beziehung auf die in dem analysirten Glase vorhandenen Quantitäten der verschiedenen Basen stellt sich das Resultat der theilweisen Zersetzung somit wie folgt:

	Im Ganzen waren vor- handen	Es wurden nach d. Zer- setzung aus- gezogen	Somit zer- setzt Proc. des Vor- handenen	Bleiben im Rest	
	Grm.	Grm.		Grm.	Proc.
Thonerde + Eisenoxyd	0,078	0,026	33,3	0,052	66,7
Kalk . . . . .	0,832	0,418	50,0	0,414	50,0
Natron . . . . .	0,586	0,277	52,8	0,309	47,2

Der Rest wurde einer abermaligen theilweisen Zersetzung, wie oben. unter Verwendung von 3 Kubikcent. Flusssäure unterworfen, und im Rückstande des Waschwassers gefunden:

Thonerde + Eisenoxyd	0,0205 Grm.
Kalk . . . . .	0,1480 "
Natron . . . . .	0,1493 "

Somit wie oben dargestellt:

	Im I. Rest vorhanden	ausgezogen	ausgez. Proc. des ersten	II. Rest	II. Rest Proc. des ursprüngl. Vorhandenen
	Grm.	Grm.	Restes	Grm.	
Thonerde + Eisenox.	0,052	0,021	40,4	0,031	39,8
Kalk . . . . .	0,414	0,148	35,7	0,266	22,2
Natron . . . . .	0,277	0,149	53,9	0,128	21,8

Nach nochmaliger theilweiser Zersetzung in obiger Weise verblieben unzersetzt 0,586 Grm. Rückstand, dessen procentische Zusammensetzung:

Kieselsäure . . . . .	78,56
Thonerde + Eisenoxyd	2,56
Kalk . . . . .	8,79
Natron . . . . .	10,09
	<hr/> 100,00

Als Schlussergebniss der Reihe theilweiser Zersetzungen, der dieses Glas unterworfen wurde, tritt namentlich das starke Gesticigensein des Kieselsäuregehaltes (um 8,6 Proc.) hervor. Es schien dieses darauf hinzuweisen, dass, wenn nicht bereits früher, so während der Entglasung saurere Silicate sich aus der Gesamtmasse ausschieden und krystallisirten, wie leichte Krystallisirbarkeit solcher saurer Silicate, und durch sie bewirkte gesteigerte Entglasungsfähigkeit, auch aus Pelouzes einschlagenden Versuchen, bei denen er, sobald er den Kieselsäuregehalt als seiner Gläser über ein gewisses Maass ( $\text{RO}, 3\text{SiO}_2$ ) steigerte, leicht entglasbare Produkte enthielt, abgeleitet werden konnte. Hiermit schien ferner das sich Entglasen der Barytgläser

im Einklange, und würde sich aus solchem Ankrystallisiren saurerer und daher schwerer schmelzbarer Verbindungen die Entglasbarkeit der folgenden Gläser leicht erklären.

a) Probe opalisirend gewordenen Spiegelglases von Smoljänninow in Rjasan (Russland). Spec. Gew. = 2,412. Zusammensetzung:

Kieselsäure . . . .	73,70
Schwefelsäure . . . .	0,70
Thonerde + Eisenoxyd . . . .	1,89
Kalk . . . . .	6,53
Natron . . . . .	17,18
	<hr/> 100,00

Wie oben berechnet:

<i>Gesammtzusammensetzung</i>	<i>Zusammensetz. des Glases</i>
Thon . . . . 4,1	Kieselsäure 75,5
Glaubersalz . . . 1,2	Kalk . . . 6,9
Glas . . . . 94,7	Natron . . . 17,6
	<hr/> 100,0
<hr/> 100,0	

Ueberschuss an Kieselsäure 2,3 Proc.

b) Probe weissen undurchsichtig entglasten Glases der Dresdener Glasfabrik, dem Verf. durch Fr. Siemens freundlichst zugesandt:

Kieselsäure . . . .	73,64
Schwefelsäure . . . .	0,38
Thonerde + Eisenoxyd . . . .	1,59
Kalk . . . . .	7,85
Natron . . . . .	16,54
	<hr/> 100,00

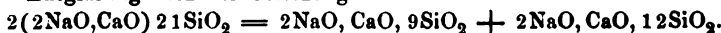
c) Ein von Splitgerber untersuchtes entglastes Glas schien unter obiger Annahme sogar noch einen Schritt weiter zu führen. Gesamtzusammensetzung:

Kieselsäure . . . .	77,63
Thonerde . . . .	0,59
Kalk . . . . .	6,25
Natron . . . . .	15,53
	<hr/> 100,00

Nach Abzug von 1,28 Proc. Thon:

<i>Zusammensetz. des Glases</i>	<i>2(2NaO, CaO) 21SiO<sub>2</sub></i>
Kieselsäure 77,9	77,8
Kalk . . . 6,4	6,9
Natron . . . 15,7	15,3
	<hr/> 100,0
<hr/> 100,0	

Entglasung nach der Gleichung:



So plausibel solche Erklärung erschien, so hielt Verf. es doch für erforderlich, sie experimentell zu prüfen. Er stellte somit Gläser der Zusammensetzungen  $2(\text{NaO}, \text{CaO}) 14\text{SiO}_2$  und  $\text{NaO}, \text{CaO}, 8\text{SiO}_2$  her. Das erstere zeigte nach langsamem Erkalten im Schmelzofen nur an seiner Ober-



flache Spuren beginnender Entglasung — kleine Krystallwarzen — das zweite lieferte, unter denselben Umständen, befriedigende Resultate. Bereits bei Beginn der Temperaturabnahme des Ofens waren in der durchsichtigen Masse desselben undurchsichtige rundliche Körner bemerkbar, deren Menge und Grösse, allmählig zunehmend, nach erfolgtem Erstarren der Masse, den Probenhaften bis auf kleine durchsichtig gebliebene Zwischenräume erfüllte. Die entglaste Masse erschien nach vollständigem Erkalten als ein Conglomerat kugelliger Körner von undeutlicher Structur. Entglaste und durchsichtige Theile liessen sich leicht mechanisch trennen. Die Analyse beider ergab:

<i>Durchsicht. Glas</i>		<i>Entglastes</i>
Kieselsäure . . . .	77,47	78,14
Schwefelsäure . . . .	0,73	0,52
Thonerde u. Spur Eisen	1,92	1,91
Kalk . . . . .	9,66	8,88
Natron . . . . .	10,22	10,55
	<hr/> 100,00	<hr/> 100,00

oder in bisheriger Weise berechnet:

<i>Durchsicht. Glas</i>		<i>Entglastes</i>
Thon . . . . .	4,1	4,1
Schwefelsaures Natron	1,2	0,8
Glasmasse . . . .	94,7	95,1
	<hr/> 100,0	<hr/> 100,0

Zusammensetzung der

<i>durchsicht. Glasmasse</i>		<i>entgl. Körner</i>
Kieselsäure	79,5	79,9
Kalk . .	10,2	9,4
Natron . .	10,3	10,7
	<hr/> 100,0	<hr/> 100,0

welche letztere namentlich, mit der procentischen Zusammensetzung eines Silicats

$\text{NaO, CaO, 8SiO}_2$ :	
Kieselsäure . .	80,3
Kalk . . . .	9,3
Natron . . . .	10,4
	<hr/> 100,0

sehr nahe übereinstimmt.

War nun, wie es den Anschein hatte, die Entglasung des in Rede stehenden Silicats ein krystallinisches Erstarren der Verbindung  $\text{NaO, CaO, 8SiO}_2$  gewesen, so musste der Rest bei der theilweisen Zersetzung desselben solches ausweisen. 6,99 Grm. der entglasten Masse wurden wie oben mit wässriger Flusssäure behandelt; um in Betreff vollständiger Zersetzung des Fluorcalcium sicher zu gehen, mit Schwefelsäure weiter zersetzt, und mit salzsäurehaltigem Wasser vollständig ausgewaschen. Es blieb auf dem Filter ein Rest von 1,568 Grm., dessen Zusammensetzung:

Kieselsäure . .	95,02
Thonerde . . .	0,70
Kalk . . . .	1,95
Natron . . . .	2,33
	<hr/> 100,00

Die unerwartete Zusammensetzung dieses Restes veranlasste den Verf., den Versuch mit 5,14 Grm. Substanz und derselben Menge Flusssäure zu wiederholen. Er erhielt 0,93 Grm. Zersetzungsrest, der unter dem Mikroskop, bei ca. 200maliger Vergrößerung, sich als aus spärlichen Glasfragmenten mit unebener, stark zerfressener Oberfläche und sehr kleinen säulenartigen Krystallen und Krystallfragmenten bestehend erwies. Die Analyse ergab die Zusammensetzung:

Kieselsäure . . . . .	98,49
Thonerde . . . . .	0,80
Kalk . . . . .	0,34
Natron . . . . .	0,37
	<hr/> 100,00

So überraschend nun auch das gewonnene Resultat, so kann es nach demselben keinem Zweifel mehr unterworfen sein, dass der Zersetzungsrest als durch geringe Quantitäten unzersetzt gebliebenen Glases verunreinigte krystallisirte Kieselsäure anzusehen ist, dass wir es also in dem vorliegenden Falle mit einer Ausscheidung von Kieselsäure beim Prozesse der Entglasung und einer Quarzbildung auf feurig flüssigem Wege zu thun haben. Der Quarz war nicht präformirt, nicht ungelöst gebliebener Sand, denn die durchgeschmolzene Masse liess, rasch abgekühlt, keine Spur von sonst mehr augenfälligen, unverschmolzenen Theilchen erkennen und, rasch zu dünnem Faden ausgezogen, letzteren völlig knotenfrei erscheinen. Man könnte auf Grundlage des Vorstehenden sich in dem vorliegenden Falle die eingetretene Entglasung als nach einer Spaltungsgleichung:



erfolgt denken, im Folgenden näher zu besprechende weitere Erfahrungen lassen solches aber sehr unwahrscheinlich erscheinen, und scheint die Spaltung eine tiefer greifende zu sein. Wenn nun aber, bei der Entglasung, eine derartige Ausscheidung krystallisirter Kieselsäure stattfindet, ist sie unter allen Umständen nachweisbar? z. B. auch bei basischeren Silicaten als den eben besprochenen, und ist Quarz das einzige krystallinische Gebilde, das sich in entglasten Massen deutlich zu erkennen giebt? Schon die oben angeführten Erfahrungen, so z. B. das Gestiegensein des Natrongehaltes im Zersetzungsreste des im Kühllofen entglasten Spiegelglases parallelstrahliger Structur, liess erwarten, dass sich auf dem betretenen Wege weitere Ergebnisse würden gewinnen lassen. Zu einem folgenden Versuche wählte Verf. ein sehr basisches, durchgängig in radialstrahligen Kugeln entglastes Glas von Fr. Siemens in Dresden. Die als entglastes Bouteillenglas bezeichnete hellgraubraune Masse hatte das spec. Gew. 2,532. Zusammensetzung:

Kieselsäure . . . . .	63,91
Schwefelsäure . . . . .	0,55
Thonerde + wenig Eisen u. Mangan	13,97
Kalk . . . . .	14,52
Natron + Kali . . . . .	7,05
	<hr/> 100,00

die nahezu nur der Sättigung  $\text{RO, 2SiO}_2 + \text{R}_2\text{O}_3, 2\text{SiO}_2$  entspricht.

Der Behandlung mit Fluss- und Schwefelsäure wurden unterworfen 4,5 Grm. fein gepulverter Substanz, und hinterliessen dieselben, sorgfältig ausgewaschen, 1,047 Grm. Zersetzungsrückstand. Bei ca. 200maliger Vergrößerung wies sich dieser Rückstand als aus farnkrautähnlichen Krystall-complexen von bis 0,05 Millim. Grösse, einzelnen säulenförmigen Krystallen mit pyramidalen Zuspitzung, und einer geringen Menge stark zerfressener Glasfragmente bestehend aus. Die Analyse ergab die Zusammensetzung:

Kieselsäure . . . . .	69,95
Thonerde nebst etwas Eisen	15,91
Kalk . . . . .	2,10
Natron + Kali . . . . .	12,04
	<hr/> 100,00

Der grösste Theil des hohen Kalkgehaltes der ursprünglichen Masse war somit verschwunden, und schien, auf Grundlage der mikroskopischen Beobachtung, die Annahme gerechtfertigt, dass der noch vorhandene den Resten unzersetzten Glases angehöre. Unter dieser Annahme berechnet sich alsdann die Gesamtzusammensetzung obigen Zersetzungsrestes wie folgt:

	Gesamtzusammensetzung des Zersetzungsrestes	ab 14,4 Proc. urspr. Glasmasse entspr. 2,10 CaO	bleibt als krystallin. Rückstand	Procentzusammensetzung des krystall. Rückst.
Kieselsäure . . . . .	70,0	9,3	60,7	70,9
Thonerde + Eisenoxyd	15,9	2,0	13,9	16,2
Kalk . . . . .	2,1	2,1	—	—
Natron . . . . .	12,0	1,0	11,0	12,9
	<hr/> 100,0	<hr/> 14,4	<hr/> 85,6	<hr/> 100,0

und nähert sich, nach Abzug der Bestandtheile des unzersetzten Glases, der eines Natronfeldspaths (Albits):

Kieselsäure . . . . .	69,3
Thonerde . . . . .	19,1
Natron . . . . .	11,6
	<hr/> 100,0

so sehr, dass lägen nur die Analysen vor, kein Grund vorhanden wäre, denselben nicht für durch unzersetzt gebliebene Glasfragmente verunreinigten Albit zu halten. Da nun aber nach Kjerulf's und Bischofs Beobachtungen aus einer gegebenen Gesteinsmasse kein Feldspath krystallisirt, dessen Gehalt an Kieselsäure ein höherer ist, als der Durchschnittsgehalt des Muttergesteins, der Gehalt der ganzen entglasten Masse an Kieselsäure aber nur 63,9 Proc. betrug, sieht man sich zu der Annahme veranlasst, dass der in Rede stehende Rest aus einem basischeren Feldspath (Oligoklas) und aus, wie oben, auskrystallisirtem Quarz, zusammengesetzt gedacht werden müsse und dann neben Oligoklas circa 10 Proc. Quarz enthielte. War hiermit eine krystallinische Ausscheidung von Feldspath aus geschmolzener Glasmasse, wie eine solche auch schon von Prechtl 1849 in grossen deutlichen Krystallen beobachtet worden, von Neuem constatirt, und bildet sie, im vorliegenden Falle, einen wesentlichen Factor der Entglasung, so schien es nicht überflüssig, auch eine Probe kieselsäurereicherer stark thonerdehaltigen

entglasten Glases in der bisher durchgeführten Weise zu prüfen. — Verf. wählte hierzu eine Probe grobstrahlig krystallinischen Herdglases hiesiger Hütte, dessen Gesamtzusammensetzung:

Kieselsäure . . . . .	70,18
Schwefelsäure . . . . .	0,33
Thonerde + wenig Eisen . . . . .	4,55
Kalk . . . . .	11,51
Natron . . . . .	13,43
	<hr/> 100,00

20 Grm. Substanz, theilweise zersetzt, hinterliessen 3,8 Grm. Rest, der aus gemischten gröberen und feineren Körnern, theils von Krystallen und Krystallcomplexen, unter denen hexagonale Formen deutlich erkennbar, theils von stark angefressenen unregelmässigen Glasfragmenten bestand. Der Rest wurde durch Schlämmen in 2 Theile getheilt und solche getrennt analysirt.

	Gröberes Korn.	Feineres Korn.
	I.	II.
Kieselsäure . . . . .	76,02	80,30
Thonerde . . . . .	5,43	5,32
Kalk . . . . .	6,56	5,27
Natron . . . . .	11,99	9,11
	<hr/> 100,00	<hr/> 100,00

Bei einem zweiten Versuche mit demselben Glase versuchte Verf. die Zersetzung weiter zu treiben. 7,6 Grm. Substanz hinterliessen 0,628 Grm. Rückstand der Gesamtzusammensetzung:

	III.
Kieselsäure . . . . .	75,30
Thonerde . . . . .	6,29
Kalk . . . . .	7,09
Natron . . . . .	11,32
	<hr/> 100,00

Ist nun die hier durch das Steigen des Thonerde- und Natrongehaltes angezeigte Ausscheidung krystallisirter feldspathartiger Massen eine Absonderung von Oligoklas oder Albit? Verf. glaubt das erstere annehmen zu müssen, da die Gesamtsättigung der ursprünglichen Substanz den Kieselsäuregehalt eines Silicats RO, 3 SiO<sub>2</sub> nicht erreicht, sich auch in den Dioriten stets Oligoklas als Vertreter des Feldspaths findet, dann aber gruppirte sich die Gesamtzusammensetzung des Restes wie folgt:

	I.	II.	III.
Kieselsäure . . . . .	14,8	14,4	17,1
Thonerde . . . . .	5,4	5,3	6,3
Natron . . . . .	3,3	3,2	3,8
Oligoklas . . . . .	23,5	22,9	27,2
Rest . . . . .	76,5	77,1	72,8
davon: Kieselsäure . . . . .	61,2 Proc.	65,9	58,2
Kalk . . . . .	6,6	5,3	7,1
Natron . . . . .	8,7	5,9	7,5
Summa	76,5	77,1	72,8

der vorhandenen Kieselsäure als Quarz, wie viel, als mit den Basen verbunden gedacht werden müsse, direct experimentell Näheres festzustellen, ist bisher nicht gelungen, doch scheinen sich einige Schlüsse selbst aus dem geringen vorliegenden Material ziehen zu lassen. Das Verhältniss von Kalk zu Natron in den Zersetzungsresten der untersuchten entglasten Proben, mit Ausnahme des grauen Dresdener Materials, ist, zieht man das mit der vorhandenen Thonerde zu Feldspath verbunden zu denkende Natron von dem Gesamtnatrongehalte ab, stets sehr nahezu das gleiche Aequivalente, wie in den untersuchten Gläsern solches Verhältniss auch vor der Entglasung, mit geringfügigen Abweichungen vorherrschte. Es kann somit angenommen werden, dass der in Rede stehende Natron- und Kalkgehalt unzersetzt und unverändertem Glase angehöre, es liegt aber auch noch eine andere Möglichkeit vor, und zwischen beiden vermag die mikroskopische Untersuchung nicht zu entscheiden; es kann nämlich auch eine Spaltung der Glasmasse die wie erwähnt meist der Sättigung  $\text{RO}, 3 \text{SiO}_2$  entspricht, oder wenigstens nahe kommt, in  $\text{RO}, 2 \text{SiO}_2 + \text{SiO}_2$  stattgefunden haben, wo ein durchsichtiges Glas neben Quarzkrystallen zurückbleiben würde. Dass Entglasung unter Ausscheidung von Kieselsäure auch eintritt, wo die Sättigung  $\text{RO}, 3 \text{SiO}_2$  noch nicht erreicht, geht aus einem Theile der vorstehenden experimentellen Untersuchungen hervor. Unter letzterer Annahme nun berechnet sich die Gruppierung der Einzelbestandtheile der drei letzten Zersetzungsreste wie folgt:

	I.	II.	III.
Oligoklas . . . .	23,5	22,9	27,2
Glas $\left. \begin{smallmatrix} \text{Na} \\ \text{Ca} \end{smallmatrix} \right\} \text{O}, 2 \text{SiO}_2$ .	46,3	34,0	44,3
Quarz . . . . .	30,2	43,1	28,5
	100,0	100,0	100,0

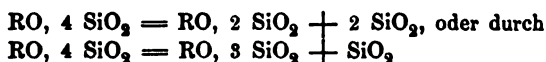
so wie die des Herdglases, durch dessen theilweise Zersetzung sie gewonnen wurden:

Glas ( $\text{RO}, 2 \text{SiO}_2$ )	66,6	} =	Kieselsäure .	70,2
Oligoklas . . . .	19,9		Schwefelsäure .	0,3
Quarz . . . . .	12,9		Thonerde . . .	4,6
Glaubersalz . . .	0,6		Kalk . . . . .	11,5
	100,0		Natron . . . .	13,4
			100,0	

Ein interessantes Beispiel dafür, wie bei solcher Selbstzersetzung des Glases lauter krystallisirbare Produkte sich bilden könnten, liefert alsdann das mehrerwähnte Dresdener Herdglas der Gesamtzusammensetzung:

Kieselsäure . . .	63,9	} =	Kieselsäure . . .	38,0
Schwefelsäure . .	0,6		Thonerde . . .	14,0
Thonerde . . . .	14,0		Kalk . . . . .	1,6
Kalk . . . . .	14,5		Natron . . . .	6,7
Natron . . . . .	7,0		Oligoklas . . .	60,3
	100,0		Kieselsäure . . .	13,8
			Kalk . . . . .	12,9
			Wollastonit . . .	26,7
			Quarz . . . . .	12,0
			Glaubersalz . . .	1,0
			Summa	100,0 Proc.

Als 3,3 Grm. der gepulverten Substanz mit Salzsäure digerirt, dann behufs Ausziehung des durch die Säure Zersetzten mit salzsäurehaltigem Wasser, und der Rückstand mit Natronlauge behandelt wurden, gewann Verf. im Auszuge neben etwas Eisenoxyd und Thonerde 0,480 Grm. Kalk und 0,840 Grm. Kieselsäure, Alkali war im Auszuge nicht nachweisbar. Bei der bekannten leichten Zersetzbarkeit des Wollastonits durch Salzsäure lässt solches Verhalten die Gegenwart desselben in obigen Mineralgemengen wahrscheinlich erscheinen. Das oben näher angeführte Natronkalkglas der Sättigung  $RO, 4 SiO_2$  so wie die ihm entsprechenden Barytgläser entglasten sich sehr leicht, und schon bei relativ hoher Temperatur, ob hier die Zersetzung auch so tiefgreifend, ob sie durch die Gleichung:



ausgedrückt werden müsse, ist vorläufig nicht zu entscheiden. Auch noch über diese Sättigung hinausragende Gläser sind in neuester Zeit, Dank den früher unerreichbaren Temperaturen rationell construirter Schmelzöfen, herstellbar geworden, so untersuchte neuerdings St o l b a <sup>1)</sup> ein derartiges Milchglas, das schon insofern von Interesse, als in ihm das Réaumur'sche Problem der Nutzbarmachung der Entglasung für die Praxis, glücklich gelöst erscheint. Er fand die Zusammensetzung:

Kieselsäure . . .	82,3
Thonerde . . .	3,2
Kalk . . .	3,3
Natron . . .	5,6
Kali . . .	5,6
	<hr/> 100,0

die fast vollständig der Sättigung  $RO, 6 SiO_2$  entspricht. Nach Analogie der oben besprochenen Gläser der Sättigung  $RO, 4 SiO_2$  zu schliessen, muss dieses Glas sehr schwer schmelzbar sein, entglast aber auch wohl schon beim Anarbeiten ähnlich wie die durch phosphorsauren Kalk oder Zinnsäure getrübbten Gläser.

Hat man es in den bisher betrachteten Erscheinungen nun aber wirklich mit einer Spaltung und Selbstzersetzung zu thun, liegen in den betreffenden unentglasten Gläsern notorisch Silicate  $RO, 3 SiO_2$ ,  $RO, 4 SiO_2$ ,  $RO, 6 SiO_2$  vor? Verf. hat schon oben darauf hingedeutet, dass solches unwahrscheinlich erscheine, hat dessenungeachtet den Ausdruck vorläufig beibehalten. Jeder Schmelzer weiss, dass, je höher die Temperatur bei der die Schmelzung eines glasartigen Silicats vor sich geht, um so grössere Mengen Kieselsäure, resp. Sand, der schmelzenden Masse incorporirt werden können. Geht aber diese Kieselsäure alle in Verbindung mit den Basen über, oder wird ein Theil derselben einfach gelöst? Dass sich bei höherer Temperatur saurere Silicate bilden können, als bei niederer, hat nichts unwahrscheinliches, dass sich aber solche auch nur für höhere Temperaturen bilden, nur bei diesen beständig,

1) Jahresbericht 1870 p. 279.

beim Sinken der Temperatur zerfallen, erscheint, da bisher in Betreff anderer Salze Derartiges nicht, wol aber vielfach das entgegengesetzte Verhalten bekannt, sehr unwahrscheinlich. Dagegen drängt sich die Ueberzeugung auf, dass wir es in den in Rede stehenden Fällen mit einer Lösung von Kieselsäure, Feldspath etc. in Glas ( $\text{RO}, 2 \text{SiO}_2$ ) zu thun haben, wo dann, selbstverständlich, verschiedenen Temperaturen auch verschiedene Sättigungsgehalte zukommen. In dem scheinbar amorphen Glase hat man dann eine plötzlich oder wenigstens so rasch erstarrte übersättigte Lösung, dass ein augenfälliges Auskrystallisiren nicht erfolgen konnte — feine verworrene Krystallisation — bei den entglasten Gläsern dagegen, war zu vollständigem Auskrystallisiren die erforderliche Zeit vorhanden, daher besser ausgebildete, grössere Krystalle, die sich durch theilweise Zersetzung von der Grundmasse trennen lassen. Ein Analogon für dieses durch verschiedene Sättigungsgrade, je nach der Temperatur, sich erklärende Auftreten bald grösserer bald kleinerer Krystalle in einem Glasflusse, bietet, das Verhalten des krystallinischen Chromoxyds in Pelouze's Chromaventurin<sup>1)</sup>, und auf Lösung und Wiederauscheidung von Zinnsäure und Kalkphosphat ist, dem ganzen Verhalten der Milchgläser bei Schmelze und Ausarbeitung nach, auch wol die Trübung dieser letzteren zurückzuführen. Beachtet man ferner, dass nach dem Bisherigen auch das Kryolithmilchglas, nach des Verf.'s Analyse der Zusammensetzung:

Kieselsäure . .	70,01
Thonerde . .	10,78
Natron . .	19,21
	<hr/> 100,00

bei einer Temperatur milchig werdend, bei der eine Lösung der Gesamtzusammensetzung  $\text{RO}, 3 \text{SiO}_2$  noch keine merkbaren Ausscheidungen liefert, aufgefasst werden kann als:

Kieselsäure . .	32,4
Thonerde . .	10,8
Natron . .	6,6
Albit . .	<hr/> 49,8 Proc.
Kieselsäure . .	37,6
Natron . .	12,6
$\text{NaO}, 2 \text{SiO}_2 + \text{SiO}_2$ . .	<hr/> 50,2 Proc.

so bedarf es der Zuhülfenahme kleiner Mengen Fluor's, die Verf. in demselben nicht hat nachweisen können, nicht, um die leichte Entglasbarkeit dieses Glases zu erklären. Sind nun Quarz und Feldspathauscheidungen bei der Entglasung ein wesentlicher Factor, im gewöhnlichen, unentglasten Glase wahrscheinlich, wenigstens unzweifelhaft möglich, so erscheinen die Ergebnisse die Daubrée bei der Zersetzung des Glases mittelst überhitztem Wasserdampfe erhielt, in gänzlich anderer Beleuchtung. Hat sich das Glas erst während der Behandlung mit Wasserdampf in Quarz, Wollastonit und kieselsaures Alkali gespalten? Das entglaste Dresdener Herdglas scheint

1) Jahresbericht 1865 p. 421; 1866 p. 308.

uf die Wahrscheinlichkeit des Vorkommens von Wollastonit auch ohne Wassereinwirkung hinzuweisen. Es sind, wie ersichtlich, der offenen Fragen hier noch sehr viele, doch glaubt Verf., dass auf dem Wege theilweiser Zersetzung sich hier wie auf dem Gebiete der Mineralchemie, namentlich in Beziehung auf undeutlich oder strahligh krystallisirte dichte Massen, noch manches interessante wird constatiren lassen.

H. E. Benrath<sup>1)</sup> (auf der Glashütte Lisette bei Dorpat) lieferte werthvolle Beiträge zur Darstellung der Barytgläser, die wir auszugewise mittheilen. Schon gegen das Jahr 1830 wurde, während die sonstige Technik von der Verwerthbarkeit der Barytsalze für industrielle Zwecke noch nichts wusste, der Schwerspath auf einer französischen Glashütte praktisch mit gutem Erfolge verwandt, so wie von wissenschaftlicher Seite auf den kohlessauren Baryt, als für diesen Zweig der Industrie von Interesse, hingewiesen; dennoch müssen die Fälle, in denen Barytsalze bisher auf Glashütten ausgedehntere Anwendung gefunden, als höchst vereinzelte bezeichnet werden, und selbst wo solches geschehen, tritt eine auffallende Thatsache merkwürdig hervor. Während man nämlich in den ersten Nachrichten, die über Verwendung des Baryts vorliegen, diesen an der ihm im Glase gebührenden Stelle, als Vertreter des Kalks, findet, hat eine spätere Zeit, sei es aus ökonomischem Interesse, sei es in Folge der bereits von Fourcroy betonten Verwandtschaft des Baryts mit den Alkalien, ihn, auf der Hütte, als Alkali zu fassen beliebt, obschon gerade hier sein dem Kalk analoges Verhalten, schon in dem Umstande hervortreten musste, dass durch einen gesteigerten Gehalt an Alkali die Gläser leichtschmelzbar werden, während bei Barytüberschuss die Schwerschmelzbarkeit derselben rasch zunahm. Wie aus der nachstehenden Zusammenstellung der einschlagenden Literatur hervorgeht, hat Doebereiner den Baryt in seiner Eigenschaft als Erde bewusst seinem Glase einverleibt. Seine, die erste hierher gehörige, Notiz findet sich einer kurzen Besprechung des von ihm hergestellten Cölestinglases angeschlossen, und heisst es daselbst<sup>2)</sup>: „Hiebei sei es noch angezeigt, dass ich auch, jedoch nur auf mikrochemischem Wege, Barytglas aus

1 Atom kohlessaurem Kali	=	70 Gewthe
1 „ „ Natron	=	54 „
1 „ „ Baryt	=	99 „
14 Atomen Kieselsäure	=	224 „

dargestellt habe, {das von der reinsten Klarheit, und so hart war, dass seine scharfen Kanten Fensterglas ritzen.“ Aus dem Doebereiner'schen Gemenge berechnet sich die Zusammensetzung seines Glases somit als die folgende:

Kieselsäure	. . .	59,3
Baryt	. . .	20,0
Natron	. . .	8,2
Kali	. . .	12,5

Summa 100,0 Proc.

1) H. E. Benrath, Beiträge zur Chemie des Glases. Dorpat 1873. Matthesen (p. 5—36). — (Im Auszuge Dingl. Journ. CCIII, 1863).

2) Poggend. Annal. (1829) XV p. 242.



und liegt mithin zwischen denen der Silicate

KO, NaO, BaO, 6 SiO <sub>2</sub> und KO, NaO, BaO, 9 SiO <sub>2</sub>		
Kieselsäure .	54,0	63,6
Baryt . . .	22,7	18,0
Natron . . .	9,3	7,3
Kali . . .	14,0	11,1
	<u>100,0</u>	<u>100,0 Proc.</u>

der des ersten derselben ziemlich nahe. Während Doeberer seine Versuche mit kohlensaurem Baryt in kleinstem Maasse ausführte, verschmolzen 2 Hütten in der Nähe von Valenciennes in regelmässigem Betriebe Schwerspath, ohne ihn als solchen zu kennen, und fanden, dass das mit diesem „Spath“ geschmolzene Glas dichter, gleichartiger, leichter schmelzbar und dennoch leichter zu verarbeiten war, als das gewöhnliche. Pelouze und Baudrimont<sup>1)</sup> fanden bei Versuchen, zu denen sie Gemenge von 3 Aeq. Glaubersalz, 1 Aeq. Schwerspath, mit 4 Aeq. Kohle, und einer Sandquantität, deren Grösse sie verschweigen, verwandten, das resultirende Glas dem Bleiglas, sowol was Bearbeitbarkeit, als was Glanz betrifft, sehr ähnlich<sup>2)</sup>.

Ein paar neue Angaben finden sich bei Pélignot. In seinen „*XII leçons sur l'art de la verrerie*“<sup>3)</sup> führt er als Beispiel für alkalifreies Glas ein Barytkalkglas auf, welches versuchsweise in S. Gobin hergestellt, und gut gelungen sei. Die von Pélignot angegebene procentische Zusammensetzung dieses Glases:

Kieselsäure	46,5
Kalk . . .	6,3
Baryt . . .	47,2
Summa	<u>100,0</u>

über das jede nähere Angabe fehlt, entspricht annähernd derjenigen eines Silicates 2BaO, CaO, 6SiO<sub>2</sub>, welches erforderte:

Kieselsäure	49,8
Kalk . . .	7,8
Baryt . . .	42,4
Summa	<u>100,0</u>

Seine Ansicht über die Bedeutung des Baryts für die Glasindustrie äussert Pélignot l. c. wie folgt: „Der Baryt hat auf mehreren Hütten in Form des künstlichen kohlensauren Salzes Anwendung gefunden, und ist es möglich, dass diese Substanz mit der Zeit sich einen Platz in der Reihe der Flussmittel erwirbt. Sie kann als solche die Potasche oder Soda mit Vortheil ersetzen, und ist, im Grossen hergestellt, billiger, als die Alkalien.“ Weitere, wenn auch nicht viel umfassendere Angaben bietet dann P. Flamm's

1) Journ. für techn. und ökonom. Chemie (1833) XVII p. 263.

2) Berthier (Journ. für techn. und ökonom. Chemie, 1830 X p. 308) macht ebenfalls auf die Verwendbarkeit des Schwerspathes zur Glasfabrikation aufmerksam. D. Red.

3) Annal. du Conservatoire des arts et métiers (1862) II p. 441—552.

„*Verrier du XIX siècle*“ (Paris 1868). Es heisst daselbst, p. 51: „Auch der Schwerspath findet in der Glasfabrikation vielfach Verwendung. In grossen Quantitäten dem Gemenge zugefügt, bewirkt er ein fettiges Aussehen des Glases, und lässt dasselbe gegen Ende der Arbeitszeit körnig werden. Man kann ohne Gefahr bis zu 15 Thle. Schwerspath auf 100 Sand dem Gemenge zusetzen, und dafür den Glaubersalzgehalt um 7 Thle. verringern.“ Bei einem, im weiteren Verlaufe seines Werkes gegebenen, Gemengerecept ist dann diese Substitution, die übrigens, wie ersichtlich, dem Aequivalentverhältnisse nicht entspricht, praktisch durchgeführt, während gleich darauf das Döbereiner'sche Gemenge auf 100 Thle. Sand umgerechnet, als Crown-glasgemenge aufgeführt wird. Ungeachtet der Unbrauchbarkeit dieser ältesten Composition für Herstellung eines auch nur mässigen Anspruchs in Bezug auf Resistenz gegen chemische Agentien genügenden Glases, hat N. Gräger in seiner „Umarbeitung“ von Leng's Glasfabrikation <sup>1)</sup> dieselbe, mit 2 multiplicirt, wieder aufgeführt. B o n t e m p s <sup>2)</sup> der, was Kenntniss der Praxis und Literatur des Glashüttengewerbes betrifft, unzweifelhaft bedeutendste Autor auf dem Gebiete dieser Industrie, stellt der Verwendung des Baryts für den in Rede stehenden Zweck keine günstige Prognose. Er ist der Ansicht, es sei nur das kohlensaure Salz zu weissem Glase verwendbar, und dieses, bei dem hohen Atomgewichte das ihm eigen, zu theuer. Endlich wären hier einige von J e a n n e <sup>3)</sup> zur Fabrikation von Flaschen und Fensterglas verwandte Gemenge anzuführen, doch nur, um vor ihnen zu warnen. Beispielsweise soll aus dem folgenden ein zu diesen Zwecken brauchbares Glas resultiren:

Sand . . .	55 Thle.
Schwerspath . . .	100 „
Glaubersalz . . .	200 „
Kohle . . .	8,2 „
Kaolin . . .	6,6 „
Kalkstein . . .	1,6 „
	<hr/>
	371,4 !!

Nach einer durch C. N e h s e in Prag dem Verf. gewordenen brieflichen Mittheilung, verschmilzt die *Verrerie de St. Juste sur Loire (Rive de Gier)* zu einem patentirten barythaltigen Feldspath-Glase das folgende Gemenge, und erlangt damit gute Resultate:

Sand . . .	100 Thle.
Feldspath . . .	106 „
kohlens. Baryt . . .	106 „
kohlens. Kalk . . .	76,5 „

Bringt man den Feldspath dieses Gemenges mit einer Durchschnittszusammensetzung wie die des Orthoklas:

Kieselsäure . . .	65,5
Kali . . .	16,5
Thonerde . . .	18,0
	<hr/>
Summa . . .	100,0

1) Gräger, Handbuch der Glasfabrikation (Weimar 1868).

2) Guide du verrier (Paris 1868) p. 78.

3) Jahresbericht 1868.

in Rechnung, so ergibt sich, als annähernde Zusammensetzung des aus obigem Gemenge zu gewinnenden Glases, die folgende:

Kieselsäure	50,0
Kali . . .	5,3
Baryt . . .	24,9
Kalk . . .	12,8
Thonerde .	7,0
<b>Summa</b>	<b>100,0</b>

Vereinzelte Angaben über Gemenge, wie vereinzelte Glas-Analysen, haben im Allgemeinen kein theoretisches Interesse, sie gewinnen solches aber, wenn sich ein Zusammenhang mit anderen verwandten Angaben erkennen lässt, wenn ein bestimmtes, festes Ziel bei der Composition verfolgt wurde. Solches ist bei dem in Rede stehenden Gemenge entschieden der Fall gewesen, und es scheint daher ein detaillirteres Eingehen auf die Zusammensetzung dieses Glases hier geboten.

Der angeführte Satz von St. Juste erweist sich als ein Versuch von der durchschnittlichen Zusammensetzung weichen Kali-Kalkglases ausgehend, ein ähnliches glänzenderes Produkt billiger zu stellen, wie solches aus nachstehender Berechnung unzweifelhaft hervorgeht.

Das Gemenge von St. Juste ergibt:

100 Thle. Sand, entsprechend Kieselsäure . . . . .	100
106 „ Feldspath „ „ . . . . .	69,4
	<b>Kieselsäure 169,4</b>
106 Thle. Feldspath, entsprechend Kali . . . . .	17,5
106 „ kohlenst. Baryt, äquiv. 82,3 Baryt äquiv. Kali . . . . .	50,5
	<b>Kali 68,0</b>
106 Thle. kohlenaurer Kalk, äquiv. Kalk . . . . .	42,5
106 „ Feldspath entsprechend Thonerde . . . . .	19,0

Von der, wie bereits erwähnt, sehr verbreiteten Ansicht ausgehend, dass der Baryt im Glase des Alkali zu ersetzen vermöge, hat somit der Anordner obigen Gemenges den einen Theil seines Alkalis aus dem Feldspath zu entnehmen; den anderen durch Baryt zu ersetzen versucht, und nun ein Glas mit gleichen Aequivalenten Alkali und Kalk imitirt (Verhältniss von  $\frac{\text{Kali}}{\text{Kalk}}$  in

obigen Glase  $= \frac{160}{100} \frac{\text{KO}}{\text{CaO}} = \frac{161}{100}$ ). In Folge der falschen Stellung des Baryts ist er aber genöthigt gewesen, an Stelle eines dreifachen Silicates wegen zu grosser Schwerschmelzbarkeit eines solchen, nur ein doppeltes ( $\text{RO}, 2 \text{SiO}_2$ ), ein Analogon des obenerwähnten Pélilot'schen Baryt-Kalkglases, zu wählen.

Ebenfalls durch Vermittelung Nehse's erhielt Verf. die Gemengeangabe für ein barythaltiges Bleiglas, dass von P. Regout in Maastricht auf Flintglas verarbeitet wird.

*Gemenge: berechnete Zusammensetzung des Glases:*

Sand	300	Thle.	Kieselsäure	61,9	
Potasche	80	"	Kali	11,3	} Aequiv. in KO 14,9
Salpeter	10	"	Baryt	6,3	
Witherit	40	"	Kalk	4,5	
Kalkstein	40	"	Bleioxyd	16,0	
Mennige	80	"	Summa	100,0	

So „complicirt“ nun auch diese Zusammensetzung erscheint, so ergibt sich bei näherer Betrachtung, dass man es wieder mit einem Kali-Kalk-Glase zu thun hat, in dem, und zwar hier nach Aequivalentverhältnissen, ein Theil des Kalis durch Baryt, und ein Theil des Kalkes durch Bleioxyd ersetzt worden. Die der Zusammensetzung dieses Glases entsprechende Formel wäre, von der Formel  $6 \text{ KO}, 6 \text{ CaO}, 36 \text{ SiO}_2$  abgeleitet:  $4 \text{ KO}, 2 \text{ BaO}, 3 \text{ CaO}, \text{ PbO}, 36 \text{ SiO}_2$  und erforderte die procentische Zusammensetzung:

Kieselsäure	60,0	
Kali	10,4	} Aequiv. in KO 14,3
Baryt	8,4	
Kalk	4,6	
Bleioxyd	16,6	
Summa	100,0	

Diese letztere steht der oben aus dem Mastrichter Gemenge abgeleiteten so nahe, dass die geringen Unterschiede auf Rechnung der für den Hüttengebrauch und die Decimalwage abgerundeten Einzelgewichte der Gemengebestandtheile zu setzen sind.

Nach diesen einleitenden Bemerkungen geht der Verf. zur Beschreibung der von ihm ausgeführten Schmelzversuche über, der wir das Folgende entnehmen:

**I. Alkali-Baryt-Gläser.** Wie bereits oben erwähnt, ist der erste Versuch der Darstellung von Barytglas Doeberiner's Verdienst. Er fasste, wie solches aus seinem Experiment deutlich hervorgeht, den Baryt sachgemäss als alkalische Erde, und substituirte ihn für Kalk in das Gemenge eines leicht schmelzbaren Glases, um das specifische Gewicht des letzteren zu erhöhen. Doeberiner's Versuch fällt in eine Zeit, in der man im Allgemeinen gewöhnt war, nur mässige Ansprüche an die Temperatur der Schmelzöfen stellen zu dürfen, und den Schwächen derselben durch weiche (leicht schmelzbare) Gemenge Rechnung zu tragen, es ist daher natürlich, dass er, dem fast allgemein verbreiteten Brauche folgend, ein leichtflüssiges Glas zusammenstellte, das auf 1 Aequivalent Basis nur ca. 2 Aequiv. Kieselsäure und ausserdem 2 Aequiv. Alkali auf 1 Aequiv. Baryt enthielt. Von dem Standpunkte der heutigen Erfahrungen, nach denen selbst mehr als drei Aequivalente Kieselsäure auf 1 Aequivalent Basis enthaltende Gläser, wenn denselben auf 1 Aequiv. Kalk 2 Aequiv. Alkali enthalten sind, gegen chemische Einwirkungen sich wenig resistent erweisen, musste das Doeberiner'sche basischere Glas um so leichter zersetzbar sein. Ein directer Versuch bestätigte solche Voraussetzung. Da der Unterschied in der Resistenzfähigkeit kein wesentlicher sein konnte, kam zur Prüfung in di-

Beziehung ein aus einem auf die gebräuchlichen Aequivalente reducirten Gemenge gewonnenes Glas. Es wurden innig mit einander gemengt:

1 KO, HO, 2 CO <sub>2</sub>	= 100 Gewichtsthle.
1 NaO, CO <sub>2</sub>	. . = 53 "
1 BaO, CO <sub>2</sub>	. . = 98,5 "
6 SiO <sub>2</sub>	. . . = 180 "

Die Glut der Deville'schen Gebläselampe genügte vollkommen, um die Masse in Fluss, und das gebildete Glas homogen und lauter zu bekommen. Das Glas war durchsichtig, sein spec. Gewicht = 2,875. Eine Analyse desselben ergab die Zusammensetzung:

Kieselsäure	55,98
Baryt . .	21,85
Alkalien .	22,17
Summa	100,00

Gröblich gepulvert, verlor die Masse unter der Einwirkung siedenden Wassers bereits in 10 Minuten ihre Durchsichtigkeit. Mit Salzsäure angesäuertes Wasser wirkte noch energischer, und gab bereits nach einem Sieden mit dem Glase von 5 Minuten Dauer, auf Zusatz von Schwefelsäure, einen starken Niederschlag von schwefelsaurem Baryt. Solches Verhalten, den geringen Erwartungen entsprechend, liess den praktischen Werth dieses Produktes sehr gering erscheinen, und ging Verf. daher bei den weiteren Versuchen direct zu dem Silicate RO, 3 SiO<sub>2</sub> sich in ihrer Gesamtzusammensetzung nähernden Alkali-Barytgläsern über, dieselben zunächst etwas mit Basis übersetzend.

Der nächste Versuch galt einem Gemenge, das mit Substitution von Baryt für Kalk den neueren kalkreichen Tafelglasgemengen analog gehalten wurde:

<i>Gemenge:</i>		<i>berechnete Zusammensetzg. d. Glases:</i>	
Sand . . . .	300 Thle.	Kieselsäure	57,0
Soda (90 Proc.)	135 "	Baryt . .	29,5
kohlens. Baryt	200 "	Natron .	13,5
	(Aeq. 102 CaO, CO <sub>2</sub> )	Summa	100,0

Die Masse wurde, nachdem ein Vorversuch über der Gebläselampe ein blasiges Glas geliefert, im Thontiegel im Spiegelglasofen hiesiger Hütte geschmolzen, und zeigte sich sehr leicht schmelzbar. Das gewonnene Glas war scheinbar homogen, aber da der Tiegel zu früh aus dem Ofen entfernt worden, nicht lauter. Eine Analyse desselben ergab die procentische Zusammensetzung:

Kieselsäure . . . .	55,65
Thonerde und Eisenoxyd	1,50
Baryt . . . . .	30,69
Natron . . . . .	12,16
Summa	100,00

Zieht man den Gehalt an Thonerde nebst den geringen Mengen Eisenoxyd, mit der zugehörigen Quantität Kieselsäure zu Thon (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 2 SiO<sub>2</sub>) verbunden gedacht, zusammen, so gruppirt sich die angeführte procentische Zusammensetzung wie folgt:

Thon . .	3,25
Glasmasse	96,75
Summa	100,00

und erhält man als procentische Zusammensetzung der reinen Glasmasse die folgende:

Kieselsäure	55,71
Baryt . .	31,72
Natron . .	12,57
Summa	100,00

Diese procentische Zusammensetzung repräsentirt nahezu gleiche Aequivalente Natron und Baryt, und ebenfalls nahezu 3 Aequivalente Kieselsäure auf 1 Aequivalent Basis. Betrachtet man sie nun in Rücksicht auf ein Silicat:  $\text{NaO}, \text{BaO}, 6 \text{SiO}_2$ , ob sie als solches aufzufassen oder nicht, vorläufig unentschieden lassend, und nur die Sättigung betonend, so ergibt sich der folgende Ausdruck:

9,59 Proc. Natron	{	+ 55,71 Proc. Kiesels.	= NaO, BaO, 6 SiO <sub>2</sub>	. 88,97 Proc.
23,67 " Baryt				
				überschüssiges NaO 2,98 "
				überschüssiges BaO 8,05 "
				<hr/> Summa Glas 100,00 Proc.

Würde dagegen von der Ansicht ausgegangen, dass zunächst ohne dem „Doppelsatz“ Ausdruck zu geben, alles Natron in Verbindung mit Kieselsäure zu denken, so ergäbe sich die Gruppierung:

12,57 Proc. Natron	+	36,49 Proc. Kieselsäure	=	$\text{NaO}, 3 \text{SiO}_2$	49,06 Proc.
16,33 " Baryt	+	19,22 " Kieselsäure	=	$\text{BaO}, 3 \text{SiO}_2$	35,55 "
				$\text{RO}, 3 \text{SiO}_2$	84,61 Proc.
				überschüssiges BaO	15,39 "
				Summa Glas	100,00 Proc.

Wollte man sich zunächst allen Baryt gebunden denken, wo sich dann das freie Alkali allmähig verflüchtigen könnte, so wäre der Ausdruck:

31,72 Proc. Baryt	+	37,31 Proc. Kieselsäure	=	$\text{BaO}, 3 \text{SiO}_2$	69,03 Proc.
6,34 " Natron	+	18,40 " Kieselsäure	=	$\text{NaO}, 3 \text{SiO}_2$	24,74 "
				$\text{RO}, 3 \text{SiO}_2$	93,77 Proc.
				überschüssiges Natron	6,23 "
				Summa Glas	100,00 Proc.

Selbstverständlich sind die drei vorstehend aufgeführten Gruppierungen nur drei verschiedene Ausdrücke für denselben Sättigungszustand der in dem Glase vorhandenen Kieselsäure (2,98 Proc. NaO + 8,05 Proc BaO äquivalent 15,39 Proc. BaO, äquivalent 6,23 Proc. NaO), während aber bei Natronkalkgläsern, bei denen der Unterschied der Aequivalentgrösse von Natron und Kalk nicht sehr bedeutend, solche Verschiedenheit des Ausdrucks die Uebersichtlichkeit bei Vergleichen ähnlich zusammengesetzter Gläser nicht wesentlich beeinträchtigt, tritt solche Beeinträchtigung bei Natron-Baryt-Gläsern sehr störend hervor. Hier musste ein für alle Fälle passender Ausdruck gewählt werden, und lagen nach der Ansicht des Verf.'s nur 2 Arten des Ausdrucks vor. Entweder, es mussten die überschüssigen Basen, seien es,

welche es wollten, in ihrem Aequivalentgewicht in einer bestimmten, also etwa im Aequivalent in Natron Ausdruck finden, oder es musste die Quantität Kieselsäure als gemeinsames Maass angegeben werden, die genügte, um das betreffende Glas als  $\text{RO}, 3 \text{SiO}_2$  zu sättigen. Letzteres erschien passender, und ist daher, zum Vergleiche der verschiedenen im Folgenden aufgeführten Gläser betreffs ihrer Sättigung, jeder Zusammensetzungs-Angabe, unter der Bezeichnung „zur Sättigung erforderliche Kieselsäure“, dasjenige Quantum dieser Säure in Procenten des untersuchten Glases beigefügt worden, auf dessen Zusatz das Glas einer hypothetischen Verbindung  $\text{RO}, 3 \text{SiO}_2$  entsprechen würde. Für das vorstehend besprochene Glas wäre die zur Sättigung erforderliche Quantität Kieselsäure somit gleich 18,12 Proc.

In dem nächsten Versuche ging Verf. zu einem analogen Gemenge über, nur wurden, an Stelle der kohlensauen, die schwefelsauen Salze des Natrons und Baryts in Anwendung gebracht.

<i>Gemenge:</i>		<i>berechnete Zusammensetzg. des Glases:</i>	
Sand	1000 Thle.	Kieselsäure	58,62
Glaubersalz	435 "	Baryt	30,24
Schwerspath	785 "	Natron	11,14
Holzkohle	72 "	Summa	100,00

Das innige Mengen erfordert hier, wie überhaupt, wo Schwerspath und Holzkohle neben einander zur Verwendung kommen, wegen Selbstentmischung besondere Sorgfalt. Der Schmelztiegel, aus Thon von Vallendar bei Coblenz, war beim Eintragen des Gemenges weissglühend. Die Masse schmolz, wenn auch schwerer als die vorige, so doch immerhin leicht. Beim Nachfüllen zeigte sich viel Galle (schwefelsaure Salze), die aber, bei weiterem Schmelzen, schwand. Da, wegen Bruch des Tiegels beim Lautern, das Glas ausgeflossen war, wurde mit demselben Gemenge, dem nur an Stelle der obigen 72 jetzt behufs Vermeidung der Galle 80 Theile Kohle zugesetzt waren, ein zweiter Versuch gemacht. Während des Schmelzens trat in der Masse eine intensive Braunfärbung hervor, die indess allmählig schwand. Das geschmolzene Glas blieb 12 Stunden bei Weissglut im Ofen, und sank dann die Temperatur desselben im abgehenden Schmelzofen allmählig bis zur hellen Rothglut. Es trat keine sichtbare Entglasung ein, und liess sich das Glas bei letzterer Temperatur gut blasen. Die erkaltete Masse erschien homogen und ziemlich lauter, zeigte einen bläulichen Stich, schönen Glanz und mittlere Härte. Spec. Gew. = 2,961.

*Zusammensetzung:*

Kieselsäure	56,96
Schwefelsäure	0,74
Thonerde + Eisenoxyd	2,89
Baryt	27,29
Natron	12,12
Summa	100,00

Dieses ergibt, wie oben berechnet:

## Gesamttzusammensetzung:      Zusammensetzung des Glases:

Thon . . . .	6,26	Kieselsäure	58,30
schwefels. Natron	1,31	Baryt . .	29,24
Glas . . . .	92,43	Natron .	12,46
Summa	100,00	Summa	100,00

und in Rücksicht auf eine Verbindung  $\text{NaO}$ ,  $\text{BaO}$ ,  $6 \text{ SiO}_2$ :

10,04 Proc. Natron	{	+ 58,30 Proc. Kieselsäure — $\text{NaO}$ , $\text{BaO}$ , $6 \text{ SiO}_2$	93,12
24,78 „ Baryt			
		überschüssiges Baryt . . . .	4,46
		überschüssiges Natron . . . .	2,42
		Summa Glas	100,00

Zur Sättigung erforderliche Kieselsäure 10,82 Proc. Wie oben erwähnt, hatte das in Rede stehende Glas einen ausgesprochen bläulichen (blaugrünen) Stich, und erschien nicht ganz lauter, zwei Erscheinungen, von denen, wenn sich die erste bemerkbar macht, die andere nie fehlt. Manche Schmelzer behaupten in solchem Fall, die Galle (unzersetztes Sulfat) sei ins Glas gegangen, von demselben gelöst worden, eine Ansicht, welche bereits vor nahezu einem Jahrhunderte Bosc d'Antic vertritt, dessen hiehergehörige Mittheilung wie alle seine, das Glas betreffenden, Publikationen von der neueren Zeit lange nicht nach Verdienst beachtet und gewürdigt worden. Nach den Beobachtungen Pelouze's enthielten nun zwar die meisten Gläser geringe Mengen schwefelsauren Salzes (0,1 bis 2,0 Proc.); wo liegt aber die Grenze, von der ab aufwärts der Sulfatgehalt merklich schädlich wird? Jedenfalls innerhalb der von Pelouze aufgeführten Grenzen, wie das schon das oben besprochene Barytglas mit seinem Gehalte von 1,3 Proc. schwefelsauren Natrons zu beweisen scheint. Gläser, die in der angegebenen Weise blau werden, und zwar blau, sowohl im reflectirten als im durchfallenden Lichte, was sie von anderen, die bei beginnender Entglasung schwach opalisirend, im auffallenden Lichte bläulich, im durchfallenden gelblich erscheinen, unterscheidet, sind misslungen, und im Ganzen nicht sehr häufig, Verf. ist daher nicht im Stande, Grenzwerte, unterhalb derer der Sulfatgehalt nicht störend hervortritt, anzugeben, dass die Erscheinung des Blauwerdens aber auch bei bedeutend unter dem obigen stehenden Gehalte an schwefelsaurem Salz eintreten kann, beweist eine Probe blaugewordenen und Blasen umschliessenden Spiegelglases hiesiger Hütte. Bei genauer Betrachtung zeigten sich die etwa stecknadelkopfgrossen Bläschen nicht wie in gutem Glase vollkommen blank und durchsichtig, sondern an der Innenfläche beschlagen, und bereits eine schwache Vergrösserung liess erkennen, dass an der Blasenwand erstarrte Tröpfchen einer gelblichen undurchsichtigen Substanz hafteten. Bei einer grösseren Blase gelang es, diese Tropfen durch ungesäuertes Wasser in Lösung zu bringen, und gab letztere, mit Chlorbarium versetzt, einen Niederschlag von schwefelsaurem Baryt, bestätigte somit die Anwesenheit unzersetzten Glaubersalzes in der Blase. Zur Analyse wurde ein bläschenfreies Stück des Glases (von 2,548 spec. Gew.) gewählt, und ergab die Untersuchung:



*Zusammensetzung:*

Kieselsäure . . . . .	71,61
Schwefelsäure . . . . .	0,26
Thonerde + Eisenoxyd . . . . .	2,14
Kalk . . . . .	13,27
Natron . . . . .	12,72
Summa	100,00

Zur Sättigung erforderliche Kieselsäure 9,68 Proc.

Die Schwefelsäuremenge entsprechend 0,46 Proc.  $\text{NaO}, \text{SO}_3$ .

An die vorstehenden Versuche mit Natron-Baryt-Gläsern einer, gutem Tafelglase des Handels entsprechenden, Zusammensetzung, wurden analoge mit Kali als alkalischer Basis geschlossen, und zwar wieder zuerst mit dem kohlen-sauren, dann mit dem schwefelsauren Salze experimentirt. Das zu dem nächsten Versuche verwandte Gemenge war das folgende:

<i>Gemenge:</i>		<i>berechnete Zusammensetzg. des Glases:</i>	
Sand . . . . .	1000 Thle.	Kieselsäure	55,56
Potasche (90 Proc.)	465 "	Baryt . .	28,61
Schwerspath . . .	785 "	Kali . .	15,83
Holz-kohle . . .	40 "	Summa	100,00 Proc.

Das Gemenge war etwas schwerer schmelzbar, als das entsprechende. Natron als alkalische Basis enthaltende. Während des Schmelzens schied sich zunächst Galle ab, während sich später das Glas gelbbraun färbte, und die Galle schwand. Die geschmolzene Masse lauterte nicht vollkommen. Bei Rothglut liess sich das gewonnene Glas gut blasen. Spec. Gewicht = 2,921. Die Analyse ergab die Zusammensetzung:

Kieselsäure . . . . .	56,50
Schwefel . . . . .	0,07
Thonerde + Eisenoxyd . . . . .	2,10
Baryt . . . . .	28,56
Kali + Kalium . . . . .	12,77
Summa	100,00

Berechnet man die Ergebnisse der Analyse wie oben, so erhält man die Zusammensetzung:

<i>Gesammtzusammensetzung:</i>		<i>Zusammensetzung des Glases:</i>	
Thon . . . . .	4,57	Kieselsäure	56,66
Schwefelkalium	0,24	Baryt . .	29,95
Glas . . . . .	95,19	Kali . .	13,39
Summa	100,00	Summa	100,00

Zur Sättigung erforderliche Kieselsäure 4,16 Proc. Zusammensetzung des Glases in Bezug auf eine hypothetische Verbindung  $\text{KO}, \text{BaO}, 6 \text{SiO}_2$ :

13,39 KO + 21,75 BaO + 51,17 $\text{SiO}_2$ = $\text{KO}, \text{BaO}, 6 \text{SiO}_2$ —	86,31
4,66 BaO + 5,49 $\text{SiO}_2$ = $\text{BaO}, 3 \text{SiO}_2$ —	10,15
überschüssig BaO —	3,54
Summa	100,00 Proc.

Die vorstehende, wie die folgende Analyse eines durch Schwefel braun gefärbten Natronkalkglases

Kieselsäure . . . .	66,52
Schwefel . . . . .	0,08
Thonerde + Eisenoxyd	2,55
Kalk . . . . .	19,35
Natron + Natrium . .	11,50
Summa	100,00

bestätigen nicht nur die Angabe Splittgerber's, dass ein Schwefelgehalt von 0,3 Proc. das Glas bereits intensiv zu färben vermöge, sondern liefern den Beweis, dass noch viel geringere Mengen intensiv braunfärbend wirken können. Da die immer noch leichte Schmelzbarkeit des vorstehenden Glases solches zu gestatten schien, wurde bei dem nun folgenden Versuche mit einem schwefelsaures Kali enthaltenden Gemenge der Kieselsäuregehalt des letzteren gesteigert.

<i>Gemenge:</i>		<i>berechnete Zusammensetzung d. Glases:</i>	
Sand . . . .	1000 Thle.	Kieselsäure	58,44
Schwerspath .	755 "	Baryt . .	28,94
schwefels. Kali	400 "	Kali . .	12,62
Holzkohle .	66 "	Summa	100,00 Proc.

Das Gemenge schmolz gut, das gewonnene Glas war ziemlich lauter, und hatte einen leichten Stich ins Blaugrüne. Spec. Gewicht = 2,919.

<i>Zusammensetzung:</i>	
Kieselsäure . . . .	58,00
Schwefelsäure . . . .	0,24
Thonerde + Eisenoxyd	1,72
Baryt . . . . .	29,21
Kali . . . . .	10,83
Summa	100,00

und somit:

<i>Gesammtzusammensetzung:</i>		<i>Zusammensetzung d. Glases:</i>	
Thon . . . . .	3,73	Kieselsäure . . .	58,48
schwefelsaures Kali .	0,52	Baryt . . . .	30,56
Glasmasse . . . .	95,75	Kali . . . . .	10,96
	100,00		100,00

Ueberschuss an Kieselsäure 1,6 Proc.

Alkali-Baryt-Gläser, in ihrer Zusammensetzung gutem Tafelglase des Handels entsprechend, waren somit, wie aus den angeführten Versuchen hervorgeht, sowol aus den kohlensauren, als aus den schwefelsauren Salzen der betreffenden Basen, ohne Schwierigkeit darstellbar. Sie zeichneten sich, den entsprechenden Alkali-Kalk-Gläsern gegenüber; durch leichtere Schmelzbarkeit, höheres specifisches Gewicht und grösseren Glanz aus. Es lag nun die Frage vor, wie weit der Barytgehalt, die Sättigung des Trisilicats vorläufig beibehalten, gesteigert, oder wie weit Alkali durch Baryt ersetzt werden könne, ohne dass die Masse bei gewöhnlicher Glasofen-Temperatur unschmelzbar werde, oder den Charakter des Glases verliere.

Der nächste Schmelzversuch galt einem Gemenge, aus dem ein Glas der Verbindung  $\text{NaO}$ ,  $2 \text{ BaO}$ ,  $9 \text{ SiO}_2$  entsprechend herzustellen in der Absicht lag.

*Gemenge:*

Sand . . .	1000 Thle.
Schwerspath .	875 "
Glaubersalz .	270 "
Holzkohle .	67 "

*Berechnete Zusammensetzung  
des Glases:*

Kieselsäure .	59,0
Baryt . . .	33,9
Natron . . .	7,1
	<hr/> 100,0

Das Gemenge erwies sich bedeutend schwerschmelzbarer, als die bisher in Anwendung gebrachten. Während der Ofen sich auf der höchsten Temperatur befand, war die geschmolzene Masse scheinbar homogen, und lieferte, am Probehaken rasch erkaltend, ein durchsichtiges Glas von hohem Glanze. Bei allmählig auf helle Rothglut sinkender Hitze des Schmelzofens, devitrificirte sich die Masse an der Oberfläche, die, nicht in Berührung mit der dichten Ofensohle, rascher erkalten konnte, vollständig. Als der Schmelztiegel, nachdem er bei fallender Temperatur etwa 2 Stunden ruhig gestanden, aus dem Ofen entfernt worden, und nach vollständigem Erkalten zerschlagen wurde, fand sich der Inhalt in 2 ihrem Aeussern nach gänzlich verschiedene Schichten getheilt, von denen die obere, eine weisse, strahligh krystallinische Kruste bildend, sich gegen das untere blanke durchsichtige Glas in der Form einander theilweise durchdringender Kugeloberflächen scharf abgrenzte. Das Glas und die krystallinische Schicht wurden getrennt untersucht: Spec. Gew. des Glases = 3,016. Spec. Gew. der krystallinischen entglasten Masse = 2,889. Im Mittel aus je 2 gut übereinstimmenden Analysen erhielt Verf. die procentischen Zusammensetzungen:

*Glas:*

Kieselsäure . . . .	57,31
Schwefelsäure . . . .	0,90
Thonerde + Eisenoxyd	1,55
Baryt . . . . .	32,65
Natron . . . . .	7,59
	<hr/> 100,00

*Entglaste Masse:*

60,21
1,22
1,35
31,19
6,03
<hr/> 100,00

Werden hier wieder für das Glas 3,37 Proc. Thon und 1,60 Proc. Glaubersalz, und für die entglaste Masse 2,95 Proc. Thon und 2,17 Proc. schwefelsaures Natron in Abzug gebracht, so ergibt sich als reducirte Zusammensetzung

*des Glases:*

Kieselsäure . . . .	59,04
Baryt . . . . .	32,90
Natron . . . . .	8,06
	<hr/> 100,00

*der entglasten Masse:*

62,69
30,86
6,45
<hr/> 100,00

so wie für ersteres, ein Deficit an zur Sättigung erforderlicher Kieselsäure von 3,1 Proc., für letztere dagegen ein Ueberschuss von 77 Proc. Kieselsäure. Man ist, wo es sich um die Zusammensetzung von Silicaten handelt, so gewohnt, höchst complicirte Formeln zu finden, dass es hier, wo wir es mit einer krystallinischen Substanz zu thun haben, sehr nahe lag, sich nach einem passenden Ausdruck in Aequivalentverhältnissen umzusehen, und zeigte sich nun, dass die obige procentische Zusammensetzung der durch die Formel  $22 \text{ BaO}, 21 \text{ SiO}_2$  geforderten:

Kieselsäure . . .	63,1
Baryt . . . . .	30,7
Natron . . . . .	6,2
Summa	100,0

so nahe liegt, dass, von dieser Seite, der Annahme derselben nichts im Wege stand, so scheint die Annahme, dass wir es in obiger entglaster Masse mit dem bestimmten, strahlig krystallisirenden Silicate  $2 \text{ NaO}$ ,  $4 \text{ BaO}$ ,  $21 \text{ SiO}_2$  zu thun haben, an und für sich acceptabel, dennoch ist sie nicht zulässig, wie sich solches aus den, im letzten Theile dieser Studie zusammengesetzten Versuchen über die Entglasung ergibt.

Bereits das letztbesprochene Gemenge war, seinem eben geschilderten Verhalten nach, nicht mehr durchgängig anwendbar, da das aus demselben gewonnene Glas langsames Erkalten nicht ohne ein Auftreten der Entglasung zu vertragen scheint, dennoch wurde eine weitere Steigerung des Barytgehaltes versucht, und ein Satz, der Zusammensetzung  $\text{NaO}$ ,  $3 \text{ BaO}$ ,  $12 \text{ SiO}_2$  entsprechend, zusammengestellt.

<i>Gemenge:</i>		<i>berechn. Zusammens. d. Glases:</i>	
Sand . . . . .	1000 Thle.	Kieselsäure	57,9
Schwerspath . . .	970 "	Baryt . . .	37,0
Glaubersalz . . .	200 "	Natron . . .	5,1
Holzkohle . . . .	66 "		<hr/> 100,0

Die Masse kam trotz vierundzwanzigstündiger Erhitzung in dem in gutem Gange befindlichen Spiegelglasofen hiesiger Hütte nicht in Fluss. Nach dem Abkühlen erschien sie, ihrer theilweisen Schmelzung nach zwischen Fritte und Schmelze stehend, nicht homogen. Unter den gegebenen Verhältnissen war somit das Maximum des Barytgehaltes überschritten, wollte man durchsichtiges Glas gewinnen, und hatte sich durch solches Verhalten der Baryt, auch für die Hütte, als alkalische Erde, als Vertreter des Kalkes im Glase, erwiesen.

Noch lag eine andere Frage vor, ob, und wie weit der Kieselsäuregehalt bei Alkali-Baryt-Gläsern gesteigert werden könne. In der Absicht, ein Glas, seiner Zusammensetzung nach der Verbindung  $\text{NaO}$ ,  $\text{BaO}$ ,  $8 \text{ SiO}_2$  entsprechend, zu gewinnen, setzte Verf. das nachstehende Gemenge an:

<i>Gemenge:</i>		<i>berechnete Zusammensetzung des Glases:</i>	
Sand . . . . .	1000 Thle.	Kieselsäure	69,3
kohlens. Baryt	410 "	Baryt . . .	22,1
Soda (95 Proc.)	225 "	Natron . . .	8,6
			<hr/> 100,0

Dieses Gemenge erwies sich, wie zu erwarten, ziemlich schwerschmelzbar, lieferte aber ein bei Weissglut und nach raschem Erkalten durchsichtiges, gut geschmolzenes Glas. Bei abgehender Ofentemperatur zeigten sich in dem noch dickflüssigen Glase kleine rundliche undurchsichtige Körner. Bei weiterem langsamem Erkalten erstarrte die ganze Masse zu einer weissen auf dem Bruche fettglänzenden Substanz. Auf Bruchflächen war das krylinische Gefüge erkennbar. Sphärische Massen von radi-

lagerten sich an einander oder durchdrangen sich theilweise, hier und dort sehr geringe Mengen durchsichtig gebliebenen Glases zwischen sich einschliessend, die sich mechanisch leicht trennen liessen. Spec. Gew. der entglasten Substanz 2,748.

**Zusammensetzung:**

<i>Unentglaste Probe:</i>		<i>Entglaste Masse:</i>
Kieselsäure . . . .	68,80	68,90
Schwefelsäure . . . .	0,38	0,15
Thonerde + Eisenoxyd .	2,92	1,81
Baryt . . . . .	21,01	21,46
Natron . . . . .	6,89	7,68
	<u>100,00</u>	<u>100,00</u>

**Zusammensetzung der entglasten Substanz nach Abzug von 4,04 Proc Thon:**

Kieselsäure . . .	69,6
Baryt . . . . .	22,3
Natron . . . . .	8,1
	<u>100,0</u>

**Procentische Zusammensetzung des hypothetischen Silicates  $\text{NaO}$ ,  $\text{BaO}$ ,  $8\text{SiO}_2$ :**

Kieselsäure . . .	69,3
Baryt . . . . .	22,1
Natron . . . . .	8,6
	<u>100,0</u>

Bei einem früheren analogen Versuche mit schwefelsauren Salzen wurde ein wenig abweichendes Endresultat gewonnen. Der damals benutzte Probefahnen hatte aber einen Platz, der ein Beobachten während des Schmelzens nicht zuließ, und veranlasste daher das damalige Endergebniss die vorstehende Wiederholung. Das damals verwandte Sulfatgemenge war:

<i>Gemenge:</i>		<i>berechn. Zusammensetzung des Glases:</i>
Sand . . . . .	1000 Thle.	Kieselsäure 67,8
Schwerspath . . .	570 "	Baryt . . . 25,4
Glaubersalz . . .	230 "	Natron . . . 6,8
Holzkohle . . . .	50 "	<u>100,0</u>

Nachdem der Probetiegel ca. 30 Stunden im Glasofen gewesen, war er bei heller Rothglut aus demselben entfernt worden. Der Inhalt war nicht zusammengesunken, die Oberfläche erschien nur gefrittet. Als der erkaltete Tiegel zerschlagen worden, zeigte die ihn erfüllende Masse sich von grossblasigen Hohlräumen mit zerrissenen Wandungen durchsetzt. Sie war mithin nicht dünnflüssig geworden. Das Aussehen dichter Partien erinnerte in seiner Structur an feinkörnigen Marmor. Die Masse war sehr hart und gab am Stahl Funken. Spec. Gew. = 2,792.

*Zusammensetzung:*

Kieselsäure . . . . .	68,86
Schwefelsäure . . . . .	0,63
Thonerde + Eisenoxyd . . . . .	0,78
Baryt . . . . .	24,67
Natron . . . . .	5,06
	<hr/> 100,00

*Gesamttzusammensetzung:*

Thon . . . . .	1,70
Glaubersalz . . . . .	1,12
Glasmasse . . . . .	97,18
	<hr/> 100,00

*Zusammens. d. entglasten Masse:*

Kieselsäure . . . . .	69,91
Baryt . . . . .	25,39
Natron . . . . .	4,70
	<hr/> 100,00

Ueberschuss an Kieselsäure, in Beziehung auf ein Silicat RO,  $4\text{SiO}_2 = 1,9$  Proc. Es scheint somit, als liege für die Gläser NaO, BaO,  $8\text{SiO}_2$  die Grenze der Schmelzbarkeit in gewöhnlichen guten Glasöfen dem der Formel entsprechenden Kieselsäuregehalte sehr nahe.

Die Schmelzbarkeit des oben besprochenen Glases schien ein weiteres Steigern des Barytgehaltes zu gestatten und ging Verf. daher bei einem folgenden Versuche zu einem der Formel NaO, 2 BaO,  $12\text{SiO}_2$  entsprechenden Gemenge über.

*Gemenge:*

Sand . . . . .	1000 Thle.
kohlens. Baryt . . . . .	545 "
Soda . . . . .	155 "

*berechn. Zusammensetzung  
des Glases:*

Kieselsäure . . . . .	66,2
Baryt . . . . .	28,1
Natron . . . . .	5,7
	<hr/> 100,0

Die Masse war sehr schwer schmelzbar, ja es gelang während circa 15 Stunden, während deren sie sich in voller Ofenglut befand, nicht ca. 600 Gramme Gemenge derartig durchzuschmelzen, dass nicht noch geringe Quantitäten ungeschmolzener Substanz — die indess keine Sandkörner waren — in der Probe bemerkbar gewesen wären. Bei abgehender Ofentemperatur ging die Entglasung der durchsichtigen Masse sehr rasch vor sich, und lieferte ein Produkt, das weiss, dicht, sehr hart und in seinem Aeusseren dem früher besprochenen der Zusammensetzung NaO, BaO,  $8\text{SiO}_2$  entsprechenden, sehr ähnlich war. Spec. Gew. = 2,864.

*Zusammensetzung:*

Kieselsäure . . . . .	64,31
Schwefelsäure . . . . .	0,45
Thonerde + Eisenoxyd . . . . .	1,84
Baryt . . . . .	26,71
Natron . . . . .	6,69
	<hr/> Summa 100,00

*Gesamttzusammensetzung:*

Thon . . . . .	4,0
schwefels. Natron . . . . .	0,8
Glasmasse . . . . .	95,2
	<hr/> 100,0

*Zusammens. d. entgl. Glases:*

Kieselsäure . . . . .	65,4
Baryt . . . . .	28,0
Natron . . . . .	6,6
	<hr/> 100,0

Kieselsäuredeficit in Beziehung a .

Ist nun Verf. auch davon überzeugt, dass mit Siemens' Regenerativ-ofen Temperaturen erreicht werden können, bei denen noch strengflüssigere Substanzen als die letzterwähnten in vollständigen Fluss gerathen, so durfte Verf. selbstverständlich seines Probetiegels wegen, den regelmässigen Gang des Ofens der Hütte nicht stören, und sah sich daher veranlasst, die Versuche über Alkali-Baryt-Gläser abzuberechnen.

*II. Baryt-Kalk-Gläser.* Bezweckten die vorstehenden Versuche den gewöhnlichen Alkali-Kalk-Gläsern analoge Verbindungen zu gewinnen, und dann in diesen den Baryt- und Kieselsäuregehalt zu steigern, bei welcher Steigerung sich zeigte, dass sich diese Gläser den entsprechenden Alkalikalkgläsern ganz analog verhielten, so galten die nächstfolgenden Versuche der vielbesprochenen fraglichen „Substitution von Baryt für Alkali“ in den Gläsern des Handels, oder vielmehr der Herstellung von Doppelsilicaten mit Baryt und Kalk als Basen, die die äusseren Eigenschaften des Glases zeigen. Berthier stellte 1830 durch Zusammenschmelzen im Windofen verschiedene barythaltige Silicate dar, unter denen auch 2 hierhergehörige:

I. BaO, 11CaO, 12SiO <sub>2</sub>		und II. 2BaO, 5CaO, 12SiO <sub>2</sub>	
<i>Proc. Zusammens.</i>		<i>Proc. Zusammens.</i>	
Kieselsäure	48,6		63,1
Kalk . . .	41,4		12,1
Baryt . . .	10,0		24,8
	<hr/> 100,0		<hr/> 100,0

die durchsichtige klare Massen bildeten. Bruch bei I nach der einen Richtung blätterig, nach der anderen uneben, bei II grossmuschelartig glänzend.

Bontemps versuchte ein Glas der Zusammensetzung

Kieselsäure	46,50
Kalk . . .	14,13
Baryt . . .	39,20
	<hr/> 100,00

auf Fensterglas zu verarbeiten, fand indess, dass dasselbe bereits in der ersten Schmelze wenig geschmeidig, in der zweiten, wo die Brocken von der ersten mit verschmolzen wurden, noch strengflüssiger und nicht mehr verarbeitbar war. Pélilot erwähnt endlich ein, in St. Gobin versuchsweise geschmolzenes, hierher gehöriges Glas, aus dem eine fehlerlose gegossene Platte selbst hergestellt worden sei, deren Zusammensetzung:

Kieselsäure .	46,5
Kalk . . .	6,3
Baryt . . .	47,2
	<hr/> 100,0

Weitere Angaben fehlen, und so viel aus diesen zu entnehmen, war wenig Aussicht vorhanden, ohne Alkali ein praktisch brauchbares Glas zu gewinnen, dennoch wurden einige Versuche in dieser Richtung gemacht, und zunächst das letzterwähnte Pélilot'sche Glas nachgeschmolzen.

<i>Gemenge:</i>		<i>berechn. Zusammens. d. Glasses:</i>	
Sand	1000 Thle.	Kieselsäure	44,2
Marmor	245 "	Kalk	5,9
kohlens. Baryt	1455 "	Baryt	49,9
			<hr/> 100,0

Die Masse schmolz sehr leicht und lauterte gut, das gewonnene Glas war farblos, zeigte mittlere Härte, lebhaften Glanz und hatte ein spec. Gew. = 3,519, das demjenigen der schwersten für optische Zwecke hergestellten Flintgläser entspricht.

Eine Analyse ergab die procent. Zusammensetzung:

Kieselsäure	44,93
Thonerde + Eisenoxyd	3,48
Kalk	6,61
Baryt	44,98
	<hr/> 100,00

Zusammensetzung der Glasmasse nach Abzug von 7,55 Proc. Thon:

Kieselsäure	44,20
Kalk	7,15
Baryt	48,65
	<hr/> 100,00

Deficit an Kieselsäure in Beziehung auf eine Verbindung  $\text{RO}, 2\text{SiO}_2 = 7,8$  Proc.

Neben leichter Schmelzbarkeit und hohem spec. Gewichte, die dieses Glas mit den Alkali-Blei-Gläsern gemein hat, zeigen sich an ihm auch die letzteren anhaftenden Untugenden; so, grosse Neigung „striefig“, nicht homogen, zu werden, und grosse Empfindlichkeit gegen chemische Agentien, wogegen es sich vor letzteren durch Unempfindlichkeit gegen Ofenrauch vortheilhaft auszeichnet. Eine Probe dieses Glasses gab, gepulvert, und mit mittelst Salzsäure angesäuertem Wasser etwa 1 Minute im Sieden erhalten, auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure bereits starke Barytreaction in der Flüssigkeit. Musste nun auch, sollte die Resistenzfähigkeit gesteigert werden, das spec. Gewicht sinken, so hielt Verf. einen Versuch, durch Erhöhung der Kieselsäure und relative Vergrösserung des Kalkgehaltes jenen Zweck zu erreichen, für geboten. Es wurde somit ein Gemenge angefertigt, dessen Zusammensetzung ein Glas, der Formel  $\text{BaO}, \text{CaO}, 6\text{SiO}_2$  entsprechend, hätte liefern können. 50 Grm. des Gemenges, in einer Platinschale 1 Stunde hindurch der vollen Schmelzhitze des Glasofens ausgesetzt, lieferten nur eine harte Fritte, die nur hier und dort geringe Mengen eines durchsichtigen Glasses erkennen liess. Die gewonnene Fritte wurde gepulvert und von Neuem 6 Stunden lang im Schmelzofen belassen, das Pulver buck hart zusammen, kam aber nicht in's Schmelzen. Da Verf. voraussetzte, dass die obenerwähnten geringen eingeschlossenen Glaspartikel innerhalb der Fritte, ihrer Zusammensetzung nach, einem Glase von bei der gegebenen Temperatur höchster Schwerschmelzbarkeit entsprächen, wurden dieselben aus einem reservirten Theile der ersten Fritte ausgebrochen, und, so weit thunlich, von anhaftender Frittensubstanz befreit. Es gewann in dieser Weise ca. 0,4 Grm.



Substanz, deren Analyse die folgende Zusammensetzung der glasigen Partien ergab:

Kieselsäure	56,25
Thonerde .	Spur
Kalk . .	16,60
Baryt . .	26,14
Summa	98,99 Proc.

Die Zusammensetzung kommt der einer Verbindung  $\text{BaO}$ ,  $2\text{CaO}$ ,  $6\text{SiO}_2$  sehr nahe, welche erforderte:

Kieselsäure .	57,6
Kalk . . .	17,9
Baryt . . .	24,5
	<u>100,0</u>

Ein vorläufiger Versuch, ein Glas dieser Zusammensetzung zu gewinnen, in der Platinschale ausgeführt, gab die folgenden Resultate:

<i>Gemenge:</i>		<i>berechn. Zusammens. d. Glases:</i>	
Quarzpulver . . .	10 Grm.	Kieselsäure	55,5
Marmor . . . .	6 "	Kalk . .	18,7
rein kohlen. Baryt .	6 "	Baryt . .	25,8
Summa	22 Grm.		<u>100,0</u>

Das Gemenge fing rasch an zu schmelzen. Im gewonnenen, erkalteten Glase fand sich aber obenauf eine Schicht, die zahlreiche scharfkantige Quarzfragmente enthielt. Die Aufnahme der Kieselsäure war somit keine vollständige gewesen, wie solches auch durch die Analyse bestätigt wurde, die im blanken Glase (spec. Gew. = 3,197) nur ein Gehalt von 51,16 Proc. Kieselsäure erwies. Ein zweiter Vorversuch, in dem an Stelle des Quarzpulvers feiner reiner Sand in Anwendung kam, gab, wenn auch noch kein befriedigendes, so doch ein günstigeres Resultat. Der ungeschmolzenen Theilchen waren weniger, und das blanke Glas (spec. Gew. = 3,147) enthielt 53,40 Proc. Kieselsäure. Es war sonach Aussicht vorhanden, dass bei verlängerter Schmelzdauer aus obigem Gemenge ein gleichmässig und vollständig durchgeschmolzenes Glas erhalten werden könne. 600 Grm. eines dem letztangeführten gleichen Gemenges wurden nun in drei Portionen in einen im Schmelzofen befindlichen Thontiegel eingelegt. Die Masse zeigte sich sehr schwerschmelzbar, wurde indess nach etwa 24 Stunden blank. Das gewonnene Glas erstarrte sehr rasch und war wieder merklich striefig. Spec. Gew. = 3,101. Es ritzt sich mit kalkreichem Spiegelglase gegenseitig, und hat hohen Glanz. Von einer eintretenden Entglasung war, ungeachtet der Probetiegel, langsam bis auf Rothglut abgekühlt, nichts bemerkbar.

Die Analyse ergab:

Kieselsäure . . . . .	54,69
Thonerde + Eisenoxyd .	3,74
Kalk . . . . .	17,06
Baryt . . . . .	24,51
	<u>110,00</u>

<i>Gesamttzusammensetzung :</i>	<i>Zusammensetzung d. Glases :</i>
Thon . . . 8,19	Kieselsäure 54,72
Glas . . . 91,81	Kalk . . . 18,59
100,00	Baryt . . . 26,69
	100,00

Deficit an Kieselsäure zur Sättigung  $\text{RO } 2\text{SiO}_2 = 2,2 \text{ Proc.}$

Schwerschmelzbarkeit und Härte des besprochenen Glases liessen auch gestiegene Resistenzfähigkeit gegen chemische Agentien hoffen, aber bei Digestion mit salzsäurehaltigem Wasser, erhielt Verf. wieder starke Baryt-reaction, und damit den Beweis, dass auch dieses, wie alle bisher in dieser Beziehung geprüften Gläser, die nur doppeltkieselsaure Salze, leicht zersetzbar. Ein Versuch, dasselbe Glas unter Verwendung von Schwerspath herzustellen, gab gänzlich ähnliche Resultate :

<i>Gemenge :</i>	<i>berechn. Zusammens. des Glases :</i>
Sand . . . 1000 Thle.	Kieselsäure 57,6
Schwerspath . . 650 „	Kalk . . . 17,9
Marmor . . . 555 „	Baryt . . . 24,5
Kohle . . . 33 „	Summa 100,0

nur mit dem Unterschiede, dass bei wiederholtem Wiederaufwärmen des Probeglinhaltes das Glas bei heissgehendem Ofen durchsichtig, bei abgehender Temperatur nur noch durchscheinend — entglast sich zeigte; es ist mithin auch bei Verwendung dieser Gemenge grosse Vorsicht erforderlich.

Wie aus dem Vorstehenden sich ergibt, sind die hierher gehörigen Gläser von den gewöhnlichen ihrer Zusammensetzung nach wesentlich verschieden, da der Kieselsäuregehalt derselben nur einem Silicate  $\text{RO}, 2\text{SiO}_2$  entspricht, und macht sie die schon hierdurch bedingte grosse Empfindlichkeit gegen chemische Agentien für die Bedürfnisse der Praxis, selbst der in dieser Beziehung durch Benutzung der schweren Bleigläser, an mässige Ansprüche gewöhnten Optik, wenig empfehlenswerth. Durch weitere einzelne Versuche hat Verf. sich davon zu überzeugen Gelegenheit gehabt, dass Analoga des Halbkristalls — Alkali-Kalk-Bleiglases — mit Baryt ebenfalls herstellbar. So ist z. B. ein dem Aequivalentverhältniss  $\text{NaO}, \text{BaO}, \text{CaO}, 9\text{SiO}_2$  entsprechendes Glas sehr schön, schmilzt wie gewöhnliches Fensterglas, zeichnet sich aber vor diesem durch höheren Glanz aus.

Ueber das Goldrubinglas sind von W. Müller<sup>1)</sup> (im Fr. Knapp'schen Laboratorium in Braunschweig) ausgezeichnete Arbeiten veröffentlicht worden, welche unsere Kenntnisse über diesen viel besprochenen Gegenstand wesentlich vermehrt haben. Beobachtungen und Notizen über das mit Gold gefärbte Glas sind ziemlich zahlreich, enthalten aber verhältnissmässig sehr wenig Bestimmtes. Neri hat es bereits gekannt; seine ziemlich inhaltsleere und äusserst kurze Anweisung im VII. Buch, Kap. 129 seines Werkes schreibt vor, dem Krystall Goldpulver zuzusetzen (durch Calciniren der Auflösung des

<sup>1)</sup> W. Müller, Dingl. Journ. CCI p. 117 (im Auszuge Türschmidt's Notizbl. 1871 p. 274; Chem. Centralbl. 1871 p. 743; Polyt. Centralbl. 1871 p. 1489; Chemic. News Nr. 619 p. 168).

Goldes mit Königswasser erhalten), worauf dann der Krystall „öfter in das Wasser geworfen wird“. Sein Uebersetzer und Erklärer Kunkel<sup>1)</sup> meint in Bezug auf diese Anweisung, „es gehöre mehr dazu, das Gold dahin zu bringen, seine rothe Tinctur abzugeben“, übergeht aber seine eigenen Erfahrungen gänzlich mit Schweigen. Dass Kunkel aber im Besitze sehr werthvoller Erfahrungen gewesen und wol der erste war, der seinen Gegenstand so ziemlich beherrschte, erleidet keinen Zweifel. Die Traditionen der Zechliner Glashütte, welche er vor ihrer Verlegung von Potsdam längere Zeit geleitet, erweisen, dass er sich als Goldpräparat des Goldpurpurs bediente. Authentisches über sein Verfahren ist sonst nicht bekannt geworden. Fuss<sup>2)</sup>, dem die Anwendung des Goldchlorids von Seiten der böhmischen Fabrikanten wohl bekannt war, glaubte dass im Goldrubin sich Goldpurpur bilde und wagt in seinen Vorschriften darum nicht, das Zinn wegzulassen. Splittgerber<sup>3)</sup> nimmt im Jahre 1844 nur Goldchlorid und schmilzt es mit blei- und antimonhaltigem Glas; nach ihm ist das Anlaufen in Roth „durch einen unzweifelhaft chemischen Process“ verursacht, wobei das Gold unter Abgabe von Sauerstoff aus einem höheren farblosen in ein anderes „rubinfarbiges Oxyd“ übergeht. Er findet es immerhin „räthselhaft“, dass das Gold sich nicht schon beim Schmelzen im Glasofen reducire. Wie er gefunden zu haben glaubt, vermindere sich das spec. Gewicht beim Anlaufen um etwas, er stellt endlich fest, dass das Anlaufen stattfindet, gleichviel in welcher Umgebung und Atmosphäre sich das Glas befindet. Schubarth<sup>4)</sup> widerlegt die chemischen Theorien über das goldhaltige Glas und seinen Farbenwechsel, das Vorhandensein eines purpurfarbigen Oxydes, oder dessen Entstehung beim Anlaufen; seiner Ansicht nach ist das Gold in feinzertheiltem metallischem Zustande in dem Glas, die Farbenänderungen durch allotropische Modification veranlasst. Er schliesst mit der allerdings sehr berechtigten Frage: „wie kann aber goldhaltiges Glas farblos sein?“ Schubarth bestätigt weiterhin die früheren Beobachtungen von Golfier-Besseyre<sup>5)</sup>, dass das Glas mit Gold fast alle prismatischen Farben annehmen könne, experimentell und erhielt durch Schmelzen von Glas mit metallischem Gold farblose, gelbe, topasgelbe, braungelbe, dunkelrothbraune und leberige Flüsse. H. Rose<sup>6)</sup>, zur chemischen Theorie wieder zurückkehrend, erklärt 1848 das Goldglas als kieselsaures Goldoxydul, das Anlaufen als Ausscheidung von Oxydul. Dagegen stellt sich Bontemps<sup>7)</sup> wieder ganz auf den physikalischen Stand-

1) Kunkel, *Ars vitriaria*, in den Anmerkungen zu Neri p. 195.

2) *Dingl. Journ.* (1836) LX p. 284.

3) *Dingl. Journ.* (1844) XCII p. 40.

4) *Dingl. Journ.* (1844) XCIV p. 282. Bei dieser Gelegenheit mag eine irrthümliche Angabe dieser sehr verdienstlichen Abhandlung auf p. 286 berichtigt werden. Die dort angezogenen Aeusserungen Kunkel's beziehen sich nicht auf Goldglas, sondern auf Kupferrubinglas.

5) *Dingl. Journ.* (1834) LI p. 375.

6) *Berlin. Akad. Berichte*, 1847 October; *Poggend. Annal.* LXXII p. 556; *Journ. für prakt. Chemie* XLIII p. 75; *Annal. der Chemie und Pharm.* LXIV p. 288; *Dingl. Journ.* CVII p. 129.

7) *Phil. Magaz.* (3) XXXV p. 439; *Chemic. Gazette* 1849 p. 406; *Journ. für prakt. Chemie* XLIX p. 175; *Dingl. Journ.* CXIV p. 394.

punkt, wonach die Farben des Goldglases nicht auf verschiedenen Oxydationsstufen des Goldes, sondern auf „Änderungen in der Anordnung der kleinsten Theilchen“ beruhen. In einer zweiten Abhandlung (1852) sucht Splittgerber<sup>1)</sup> seine frühere Ansicht, dass das farblose Goldglas eine höhere Oxydationsstufe enthalte als das rubinrothe, aufrecht zu erhalten, indem er sich auf die unrichtige Beobachtung beruft, wonach das rothe Glas nur in Sauerstoffgas geschmolzen wieder farbloses gebe. Schmelzungen mit Kalkglas vergleichender Art theils mit Goldpurpur, theils mit Goldchlorid, dann abwechselnd mit Natron und Kali führten zu keinem entscheidenden Resultate. — C. Kohn<sup>2)</sup> veröffentlichte 1857 eine Vorschrift zu Goldrubin aus bleihaltigem Glas mit Goldchlorid ohne Zinn, welche gut anlaufendes Glas mit Sicherheit gebe. — Knaffl<sup>3)</sup> lehnt in seiner im Jahre 1863 erschienenen Abhandlung „über die rothe Modification des Goldes“ die Erklärung der Eigenschaften des goldhaltigen Glases durch chemische Prozesse ebenfalls entschieden ab. Er führt an, dass ein (mit Glanzgold) vergoldeter Porcellanscherven nach dem Abwischen des Goldhäutchens „tief blau“ erscheine<sup>4)</sup>, welche Farbe dann bei weiterer bis zur Weissgluth gesteigerter Hitze nach einander in Roth, zuletzt in Hellgelb übergehe. Die rothe Modification bestehe in dem Temperaturintervall von etwa 200 bis 800° C. an bis über die Schmelzhitze des Gusseisens hinaus. In dem goldhaltigen Glase vor dem Anlaufen seien die den verschiedenen Modificationen des Goldes zukommenden Farben der Art im Gleichgewicht, dass sie als complementäre mehr oder weniger einander aufheben, wodurch dieses grün (aus Blau und Gelb) oder farblos erscheine. Das Anlaufen sei eine Entwicklung der rothen Farbe bis zum Verschwinden der übrigen. Darüber, wie man sich das Gold in dem Glase enthalten zu denken hat, giebt Knaffl keine Auskunft. — Bei Gelegenheit einer Mittheilung werthvoller praktischer Erfahrungen gegenüber den Mängeln der Vorschriften von Fuss, constatirt H. Pohl<sup>5)</sup> abermals, dass metallisches Gold und Goldchlorid ohne alles Zinn Goldrubinglas erzeuge; dass ferner auch Antimon keine Bedingung sei, obwol der Rubin ohne dieses immer violett ausfalle.

Fasst man zusammen was aus diesen Kundgebungen im Zusammenhang mit der laufenden Praxis an positiver Erkenntniss über das goldhaltige Glas hervorgegangen, so ergeben sich folgende Punkte: Die Bildung von Goldrubin ist an kein bestimmtes Goldpräparat geknüpft; Goldpurpur, Goldchlorid, metallisches Gold wirken nicht wesentlich verschieden. Sämmtliche angewandte Präparate zersetzen sich unter Reduktion zu metallischem Gold, weit unter der Schmelzhitze des goldhaltigen Glases. Das Gold wird in auffallend geringer Menge, immer nur kleine Bruchtheile von einem Procent, vom Glase

1) Poggend. Annal. LXXXV p. 504; Dingl. Journ. CXXV p. 199.

2) Dingl. Journ. (1857) CXLIV p. 288.

3) Jahresbericht 1863 p. 381.

4) Porcellan wird unter diesen Umständen selten anders als purpurroth gefunden.

5) Jahresbericht 7. 79.

aufgenommen. Das goldhaltige Glas kann getrübt und durchsichtig, in letzterem Zustande wieder farblos oder in verschiedenen Färbungen auftreten. Das goldhaltige Glas ist nach dem Schmelzen farblos oder hellgelb bis gelbgrün, das Rubinroth erscheint erst durch Aufwärmen der erstarrten Schmelze, ist Anlauffarbe. Das roth angelaufene Glas ist durch Schmelzen wieder in den farblosen etc. Zustand vor dem Anlaufen zurückführbar. Das Anlaufen findet statt völlig unabhängig von der Atmosphäre oder sonstiger Umgebung, in der sich das Glas befindet. Die zum Anlaufen erforderliche Temperatur beginnt mit den ersten Anzeichen des Erweichens. Neben diesen Thatsachen und auf Grund derselben sind wichtige Anschauungen in Bezug auf die Natur des goldhaltigen Glases zum Durchbruch gekommen; die Farbenwandlungen des goldhaltigen Glases sind lediglich Aeusserungen der allotropischen Modificationen des Goldes; Verbindungen von Kieselerde mit Oxyden des Goldes sind gänzlich unbekannt, ganz und gar unwahrscheinlich, ihr Vorhandensein in dem Glase, sowie der Oxyde an sich und deren Umsetzung beim Anlaufen sind unstatthaft. In Dunkel bleiben die Fragen: wie ist das von dem Glase aufgenommene Gold darin enthalten, wenn nicht als Silicat oder Oxyd? Wenn das goldhaltige Glas bei gewissen Temperaturen der beginnenden Glühhitze anläuft, warum findet das Anlaufen nur statt, wenn das Glas von diesen Temperaturen beim Erwärmen von der Kälte aufwärts und nicht von der Glühhitze abwärts beim Erkalten getroffen wird? Endlich sind auch die speciellen Bedingungen, von welchen die Bildung des goldhaltigen Glases und seine Farbenwandlung abhängt, nur sehr unvollkommen festgestellt. Die experimentelle Beantwortung dieser letzteren Frage hätte eigentlich allen übrigen als Grundlage der Forschung und Speculation über die Natur des goldhaltigen Glases vorausgehen müssen, während sie in den bisherigen Untersuchungen nirgends betont, immer nur gelegentlich berührt wird und somit in der Regel im Zweifel lässt über das was wesentlich und maassgebend, was zufällig und ohne allgemeine Geltung ist. Die nachfolgenden Beobachtungen sind zunächst und vorzugsweise der Feststellung jener Bedingungen gewidmet. Die ausserordentliche Mannigfaltigkeit der Erscheinungen, die grosse Neigung des goldhaltigen Glases unter anscheinend unbedeutenden Einflüssen Wandlungen einzugehen, machen das Studium dieses Gegenstandes zu einem äusserst schwierigen. Es waren dabei in Betracht zu ziehen: chemischer Bestand des zu färbenden Glases und Nebenprodukte bei seiner Erzeugung; die Art wie das Gold dem Glas beigemischt wird und die Menge des Goldes; Schmelzung, Temperatur und Dauer derselben; Entstehung des goldhaltigen Glases während derselben; Erkalten des Glases und dabei stattfindende Erscheinungen; Anlaufen in Bezug auf Temperatur, auf Zeit, auf Intensität der Farbe; Verhältniss der verschiedenen Phasen des goldhaltigen Glases zu einander; endlich Constitution des goldhaltigen Glases.

a) *Die Menge des Goldes*, welche erforderlich ist um das Glas rubinroth zu färben, ist auffallend gering. Schon der schwache Betrag des Goldes in den verschiedenen Vorschriften liefert dafür den Beweis, wie folgende Uebersicht ergibt (Gewicht des Satzes auf 1 Gewichtstheil reines Gold):

Splittgerber . . . . .	946	Gewichtstheile	Satz
Pohl . . . . .	1478	"	"
Metzger . . . . .	1646	"	"
Pohl . . . . .	15000	"	"
" . . . . .	18700	"	"
Kohn . . . . .	20000	"	"

Der wirklich von dem Glas aufgenommene und in demselben enthaltene Betrag von Gold ist noch geringer als der dem Satz beigegebene, denn es gelingt im Grossen kaum jemals alles Gold dem Fluss einzuverleiben und bleibt vielmehr in der Regel ein gewisser Antheil in kleinen Kügelchen am Boden des Hafens ausgeschieden. Splittgerber betrat den Weg der Analyse und erhielt aus einem von ihm geschmolzenen Rubinglas 0,06 Proc. Gold; ebenso R. Böhme<sup>1)</sup> in einem venetianischen Rubin in Form einer Paste 0,049 Proc. Gold. Beträge von einigen Hunderteln eines Procentes sind jedoch an der Grenze der Bestimmbarkeit durch quantitative Analyse. Um einen einzigen Milligramm Gold zu bekommen, muss man über 1 $\frac{1}{2}$  Grm. Glas aufschliessen. Der Versuch mit einer Probe eines Goldrubinzapfens von Theresienthal bei Zwiesel misslang, das Gewicht von 3—4 Grm. Glas war nicht hinreichend zur Bestimmung des Goldes. Bessere Ergebnisse waren von dem synthetischen Wege zu erwarten. Zu dem Ende wurde ein und derselbe Satz — es war der von Kohn angegebene bleihaltige unter I im Anhang — mit abnehmenden Mengen Gold geschmolzen. Das Gold wurde als verdünnte Chloridlösung bekannten Gehaltes dem Maasse nach zugesetzt und mit dem Satze bis zur völlig gleichen Befeuchtung abgerieben. Die einzelnen Schmelzungen, je 100 bis 200 Grm. schwer, enthielten auf 1 Gewichtstheil Gold:

I	II	III	IV	V	VI	VII	
1500	10000	15000	50000	100000	200000	500000	Gew.-Th. Satz

oder auf 100000 Th. Satz:

67	10	6 $\frac{2}{3}$	2	1	1 $\frac{1}{2}$	1 $\frac{1}{3}$	Gew.-Th. Gold
----	----	-----------------	---	---	-----------------	-----------------	---------------

Die vier ersten lieferten gleichmässig ein gutes und schönes Rubinglas von ziemlich tiefem Farbenton; Nr. V lief nur noch rosa, Nr. VI und VII gar nicht mehr an. Bei diesem mässigen Versatz war das Gold fast überall ganz von dem Glase aufgenommen worden. Man kann daher sagen, dass der Betrag des Goldes in dem Rubin, wie er gewöhnlich verarbeitet wird, sich in Zehntausendtel des Glases bewegt, dass bei dem Betrag des Goldes von 1 Hunderttausendtel noch eine sehr deutliche Rosafarbe entsteht und dass die Färbung erst bei der Hälfte dieses Betrages unmerklich wird. Sonach ist die Färbung des Rubinglases ein ungleich schärferes Erkennungsmittel des Goldes als die Analyse durch Aufschliessen etc. irgendwie. Zum Beweis dass das Gold in metallischem Zustande vom Glas aufgenommen wird, schmolz man Satz Nr. I mit 1 Zehntausendtel Gold unter den sonst erforderlichen Bedingungen. Obwol hier das Gold gänzlich durch das schmelzende Glas

1) Journ. für prakt. Chemie (1846) XXXVIII p. 333; Pharm. Centralbl. 1856 p. 811.

von der Luft abgehalten war, wurde es dennoch von dem Glas aufgenommen, welches mit tiefer Farbe anlief. Diese Thatsachen gelten für Glas im technischen Begriff des Wortes und zwar für diejenigen Gläser im engeren Sinne, welche man in den Hütten mit Gold zu Rubin zu schmelzen pflegt. Es wird weiter unten angeführt werden, dass blosse Silicate des Bleies und zwar sehr bleireiche Silicate, welche keine andere Basis enthalten, beträchtlich mehr Gold aufnehmen; es gelang dem Verf. in der That, diesen Bleisilicaten 1 Tausendtel ihres Gewichtes Gold einzuverleiben. Im Ganzen genommen ist die färbende Kraft des Goldes ungemein gross und ergiebig, aber einen absoluten Werth für dieselbe giebt es nicht. Die Tiefe der Färbung hängt zwar im Allgemeinen von der Menge des aufgenommenen Goldes ab, diese Menge ist jedoch von verschiedenen Bedingungen ausserhalb des Goldzusatzes abhängig, namentlich von der Natur des zu färbenden Glases und von der Behandlung beim Schmelzen.

b) *Einfluss des Bestandes der Gläser.* Gewöhnliche, mit Kalk und Alkali geschmolzene Gläser verhalten sich zur Färbung mit Gold ungünstig. Scherben eines Glases, welches im Wesentlichen aus Kieselerde, Natron und Kalk bestand, zerstoßen, mit Goldchloridlösung (entsprechend  $\frac{1}{10000}$  Gold) befeuchtet und umgeschmolzen, lieferten ein farbloses Glas, welches nicht zum Rothanlaufen zu bringen war. Ein Satz aus Sand, geschlämmter Kreide und calcinirter Soda (Nr. V), 108 Grm. im Gewicht, mit 0,039 Grm. Gold (als Chloridlösung zusammengeschmolzen, gab ein wohlgeflossenes Glas, aber am Boden des Tiegels fand sich Gold in glänzenden Körnern ausgeschieden. Diese Körner wogen 0,037 Grm. Es waren mithin höchstens 2 Milligramm Gold von dem Glase aufgenommen, welches beim Erhitzen auf die Temperatur, bei der es zu Fäden ausgezogen werden kann, deutlich aber nur rosaroth anlief. Ebenso verhielt sich ein Glas aus Satz Nr. III mit Potasche statt Soda, 165 Grm. Satz mit 0,04 Grm. Gold. Das meiste Gold fand sich in Körnern ausgeschieden, das Glas lief nur rosa an, auch dieses nur langsam und schwierig wie das vorige. — Nicht besser wie die Kalkgläser verhalten sich die mit Baryt und Strontian geschmolzenen, je 165 Grm. Satz (Nr. VIII und IX) mit 0,04 Grm. Gold, die unter den günstigsten Bedingungen behandelt nur schwierig anliefen und keinen tieferen Ton gaben als sattes Rosa. Dabei war es gleichgültig, ob das Alkali Kali oder ob es Natron war, ob man den Betrag an kohlenensaurem Strontian des Satzes verdoppelte wie in Satz Nr. VII oder nicht <sup>1)</sup>. Die mit alkalischen Erden geschmolzenen Gläser besitzen folglich nur eine geringe, für die meisten praktischen Anforderungen ungenügende Fähigkeit Gold aufzunehmen und sich damit zu färben.

Als man dem Satze (Nr. III) aus Sand, geschlämmter Kreide und Potasche den zehnten Theil seines Gewichtes Mennige zugab und die Mischung (Nr. IV) im Gewicht von 181,5 Grm. mit 0,04 Gold schmolz, so wurde das Gold sofort vollständiger aufgenommen und entstand ein mehr dem eigentlichen Goldrubin entsprechendes, mit tieferem Ton anlaufendes Glas. Wirk-

---

1) Die Strontianglaser verhielten sich äusserst leichtflüssig.

ichen Goldrubin, d. h. satt purpurroth anlaufendes Glas gaben nur die Sätze zu bleihaltigem Glase (bei den in dieser Untersuchung mitgetheilten Schmelzversuchen in der Regel der von Kohn gegebene Satz [Nr. 1] mit bestem Erfolg; er empfiehlt sich ebenso durch Einfachheit als Zweckmässigkeit). Die oben erwähnte Probe von Goldrubinglas aus Theresienthal ergab sich zufolge der damit angestellten Analyse ebenfalls als Bleiglas und zwar als kalkfreies Kalibleiglas zu erkennen. Nicht minder geben die bekannt gewordenen Vorschriften fast ohne Ausnahme Bleiglas als Grundlage für den Goldrubin, so namentlich die Pohl's auf Josephinenhütte in Schlesien. Ein Vergleich ehrt auch, dass zu Goldrubin nicht bloss bleihaltiges Glas, sondern ein Glas von sehr hohem Bleigehalt vorgezogen wird, ja von einem höheren Bleigehalt als der gewöhnliche Bleikrystall, selbst als das Flintglas, wie sich sofort aus folgender Zusammenstellung der Sätze ergibt:

	Sand	Mennige	Potasche
Gewöhnlicher Bleikrystall . .	100	66	33
Flintglas . . . . .	100	100	20
Satz zu Goldrubin nach Kohn	100	125	36
„ „ „ „ Pohl	100	189	17

Ob man das Bleiglas mit Potasche oder mit Soda schmilzt, ist von keinem Einfluss auf die Tiefe der Farbe, wol aber auf ihre Reinheit, insofern Kaligläser unter gleichen Umständen stets reiner und farbloser ausfallen als Natrongläser. Es ist daher praktisch durchaus gerechtfertigt, der Potasche und dem Kalisalpeter den Vorzug zu geben. Bei dem günstigen Einfluss eines hohen Bleigehaltes für die Färbung mit Gold, wäre es nahegelegt Versuche mit blossem Bleisilicat von möglichst hohem Bleigehalt und Ausschluss jeder anderen Basis anzustellen. Bleisilicate in verschiedenen Abstufungen des Bleigehaltes sind von J. Percy in seiner Metallurgie beschrieben worden. Sie vertragen sich schlecht mit den Schmelzgefässen, die sie bei der hohen Temperatur, wie man sie doch anwenden muss, rasch und plötzlich durchlöchern. Man konnte aus diesem Grund nicht wol über das Verhältniss von gleichen Atomen Kieselerde und Bleioxyd hinausgehen. Dieses entspricht dem Satze Nr. XI, also auf 100 Gewichtstheile Sand 258 Gewichtstheile Mennige, welcher mit 1 Zehntausendtel Gold ein leicht und mit tiefem Farbton, mit 1 Tausendtel Gold ein Glas gab, welches schon beim blossen Ausgiessen ohne Anlaufen mit der Farbe eines sehr gedeckten Rothweines auftrat. Durch Anlaufenlassen dunkelte die Farbe noch merklich bis zu der Tiefe des Roussillonweines auf.

Aus den vorstehenden Beobachtungen über den Einfluss von dem chemischen Bestande des Glases geht bestimmt hervor, dass die Fähigkeit sich mit Gold zu färben bei keinem Glase ausgeschlossen, ein Bleigehalt nicht unerlässliche Bedingung ist; dass dagegen eine reichliche Aufnahme von Gold und eine satte tiefe Purpurfarbe nur durch Bleigehalt und zwar einen hohen, über den des Flintglases hinausgehenden Bleigehalt zu erzielen ist. Damit stimmt die Hüttenpraxis — obwol sie in einzelnen Fällen auch bleifreies



werfen. In Bezug auf das Zinnoxid ist seine Entbehrlichkeit schon von früheren Beobachtern dargethan und findet in den vorstehenden Schmelzversuchen vielfache Bestätigung, insofern Zinnoxid niemals angewendet und Gläser von der reichsten Farbe erhalten wurden. Eine andere Gattung von Zusätzen zum Goldrubin bilden die Antimonverbindungen, das Antimonium crudum und das Vitrum antimonii. Ein Zusatz des letzteren zu einem Satze für Kalk-Natronglas in dem Verhältnisse, in welchem es in der Praxis vorgeschrieben zu werden pflegt (Satz Nr. X), mit 1 Zehntausendtel Gold, gab ein verneinendes Ergebniss. Man erhielt ein Glas, welches sich genau wie Kalk-Natronglas ohne Antimon verhielt, d. h. schwierig und mit einer schwachen hellen Farbe anlieft. Das Gold hatte sich zum grossen Theile in Kügelchen zu Boden gesetzt; der aufgenommene Theil zeigte eine grosse Neigung, sich vor der Gebläseflamme auszuschcheiden. Wenn demnach das Antimon die Färbung des Glases nicht vermehrt, so scheint doch der Zusatz desselben einen bestimmten anderen Zweck zu haben, denn Pohl merkt ausdrücklich an, dass der Erfolg beim Rubinschmelzen ohne Antimon derselbe sei, aber der Rubin dann violett ausfalle.

c) *Einfluss der Temperatur und Schmelzdauer.* Ein richtiger Versatz des Glases mit Gold, sowie ein geeigneter chemischer Bestand des zu färbenden Glases, sind nach obigen Erfahrungen entscheidende Bedingungen, aber durchaus keine volle Gewährleistung für den Erfolg. Ohne einen geeigneten Satz mit geeignetem Zusatze von Gold kann kein Goldrubin erhalten werden, wol aber und sehr leicht können sie ein Glas geben, welches kein Goldrubin ist. Ob das Eine oder das Andere erfolgt, hängt in eben dem Grade von der Behandlung beim Schmelzen, wie von Mischung des Satzes und Bestand des Glases ab. Die Behandlung beim Schmelzen dreht sich wieder um mehrere Punkte von gleicher Wichtigkeit: um den Hitzegrad beim Schmelzen des Rubinglases, um die Dauer der Einwirkung dieses Hitzegrades, endlich um die Art der Abkühlung. Der näheren Darlegung der in dieser Richtung erworbenen Erfahrungen sind einige Bemerkungen über die dabei gebrauchten Hilfsmittel zum besseren Verständniss voranzuschicken. Die Schmelzungen der vorhergehenden wie der folgenden Versuche sind in hessischen Tiegeln angestellt, soweit sich diese mit der Natur des Glases vertragen. Für den entgegengesetzten Fall, also für Glas von sehr hohem Bleigehalt, namentlich für blosse Bleisilicate, haben sich Obertassen von hartem Porcellan trefflich bewährt; man schlägt den Henkel ab und setzt sie (mit oder ohne Zwischenfüllung von Sand) in hessische Tiegel ein. Unter dieser Vorsicht erhielt der Verf. nach dem Erkalten Glasflüsse, die auf dem Bruch scharf von der Wand des Tiegels, beziehungsweise der Tasse, abgegrenzt erschienen. Das Einfressen des Glases in die Wand der Schmelzgefässe hängt mindestens ebenso von der Porosität als von der Feuerfestigkeit der Masse ab, und ist die Dichte des harten Porzellans in dieser Beziehung von ganz besonderem Vortheil. Ein tragbarer Windofen mit Holzkohle, mit einem sogenannten „Dom“, d. h. einem beweglichen Zugrohr von vierthalb Fuss, diente für die niederen Hitzegrade bis zur guten Rothglut; ein gemauerter Zugofen mit einem scharfziehenden, über 40 Fuss hohen Kamin, mit Koksfeuer, für die

höheren Hitzegrade, Schmelztemperatur des Roheisens und Weissglut. Er ist im Folgenden kurzweg als „Essenofen“, jener dagegen ebenso als „Windofen“ bezeichnet.

Eine Schmelzung von 300 Grm. des Satzes (Nr. I) nach Kohn, mit 0,02 Grm. Gold im Windofen  $1\frac{1}{2}$  Stunden geschmolzen, ergab kein Rubin-  
glas. Das Glas behielt trotz seines hohen Bleigehaltes während der ganzen Schmelzdauer eine gewisse Dickflüssigkeit. — In dem Gedanken, das Glas durch grössere Leichtflüssigkeit der Schmelzhitze des Windofens, bezüglich Holzkohlenfeuer besser anzupassen, ersetzte man in dem Kohn'schen Satze einen Theil der Potasche durch eine starke Zumischung von Borax. Die Schmelzung von 344 Grm. dieses Satzes (Nr. VI) gab ebensowenig Gold-  
rubin, sondern ein Glas von derselben Beschaffenheit wie vorher, sogenanntes „leberiges“ Goldglas. Dieses Glas ist im auffallenden Lichte braun und getrübt, und erscheint im durchfallenden Lichte durchsichtig in einem weichen Tone von Himmelblau. Es verhält sich vollkommen wie Goldlösungen, die das Gold als fein zertheilten braunen Niederschlag enthalten, wie dieses Metall, z. B. durch Eisenvitriol gefällt wird. — Im Essenofen geschmolzen gaben beide Sätze dagegen rubinroth anlaufende Gläser. Bei den Schmelzungen bei niederer Temperatur im Windofen war der Gedanke möglich, als sei das Ergebniss die Folge von zufällig in den Tiegeln und seinen Inhalt gerathenen Theilen von Holzkohle. Goldrubin aus dem Satze von Kohn wie oben erhalten, zerkleinert, mit Holzkohlenpulver gemischt und einer abermaligen Schmelzung von  $1\frac{1}{2}$  Stunden im Essenofen unterworfen, zerstreute diesen Verdacht vollkommen, denn das Glas erschien mit unveränderten Eigenschaften, leicht und schön rubinroth anlaufend. Die vorliegenden Beobachtungen weisen entschieden darauf hin, dass eine hohe Schmelztemperatur, welche der Temperatur des schmelzenden Roheisens nahe liegt oder sie noch um Einiges übertrifft, zu den Grundbedingungen der Entstehung von Goldrubin, von rothanlaufendem Goldglas gehört. Noch bestimmter thun dies folgende, in rückläufigem Sinne angestellte Versuche. Im Essenofen gewonnener, wohl anlaufender Goldrubin aus Satz von Kohn, nach dem Ausgiessen im Windofen bei absichtlich möglichst niedrig gehaltener Temperatur umgeschmolzen, verwandelte sich in leberiges Glas. Gerade so verhielt sich eine andere Probe etwas abweichender Beschaffenheit aus demselben Satze. Der bereits erwähnte, in der Farbe reiche Goldrubin aus blossem Bleisilicat (Nr. XI) ging beim Umschmelzen im Windofen ebenfalls durch, wie man in der Hüttensprache sagt, wurde nicht bloss leberig, sondern zeigte auch viele Kügelchen von zusammengeschmolzenem Gold. Als man umgekehrt leberiges Glas (120 Grm. aus Satz von Kohn) einfach im Essenofen  $1\frac{1}{2}$  Stunden lang umschmolz und ausgoss, hatte sich dasselbe in einen vorzüglich anlaufenden farblosen Goldrubin verwandelt.

Obwol hohe Schmelztemperatur im Allgemeinen die Eigenschaft des Goldglases, roth anzulaufen, gewährleistet, so war doch nicht zu verkennen, dass die verschiedenen Schmelzproben innerhalb dieser Eigenschaft gewisse Schwankungen und Abweichung in der Beschaffenheit vor dem Anlaufen und in der Art dieser Erscheinungen wiesen dar-

auf hin, dass neben der Höhe der Temperatur noch Anderes mitspreche, namentlich und zunächst die Dauer ihrer Einwirkung. Zu dem Ende empfahl es sich, während fortgesetzter Schmelzung in kürzeren Zeitabschnitten Proben aus dem Tiegel zu nehmen und auf die fortschreitende Entwicklung des Goldrubins zu prüfen. Die Schmelzung war 320 Grm. Satz von Kohn mit 0,03 Grm. Gold im Essenofen. Eine halbe Stunde nach dem Einsetzen befand sich das Glas im vollen dünnen Fluss. Die erste in diesem Zeitpunkte gezogene Probe zeigte unter der zum Anlaufenlassen üblichen Behandlung nur eine sehr schwache Röthung; bei der zweiten, eine Viertelstunde später gezogenen Probe hatte die Farbe schon wesentlich zugenommen und war bei der dritten Probe erst auf der Stärke angekommen, welche dem Goldrubin entspricht. Die blosse Schmelzung bei hoher Temperatur ist mithin unzureichend, Glas und Gold müssen bei dem entsprechenden Hitzegrade geraume Zeit auf einander wirken. Aus diesem Grunde ist bei den mitgetheilten Versuchen stets die  $1\frac{1}{2}$ stündige Schmelzdauer als Minimum eingehalten; aus diesem Grunde ist die Schmelztemperatur des zu färbenden Glases an sich durchaus kein Anhaltspunkt, leichtflüssige Gläser bedürfen hoher Hitzegrade ebenso bestimmt als strengflüssigere Gläser.

d) *Einfluss der Glasgalle.* Eine aus obigen Erfahrungen gezogene Anweisung zum Schmelzen des Rubinglases würde folgendermassen lauten: hochbleihaltiger Satz; möglichste Vertheilung des Goldes in dem Satze durch methodisches Zusammenreiben von verdünnter Lösung des Chlorides; sehr hohe Schmelztemperatur (Weissglut); mindestens stundenlange Dauer ihrer Einwirkung. Man musste indessen bei der wiederholten Anwendung dieser Anweisung die Erfahrung machen, dass sie in einzelnen Fällen die Bildung von Goldrubin nicht gewährleistet. So gab eine Schmelzung aus Kohn's Satze ein farbloses Glas, in welchem keinerlei Anlauffarbe hervorzubringen war; es verhielt sich vollkommen wie goldfreies Glas. Beim Zerschlagen des erkalteten Flusses fand sich das Gold in Körnern abgeschieden am Boden des Tiegels, ohne dass man vorerst einen Grund dieser Erscheinung zu entdecken vermochte. Eine genaue Vergleichung der gelungenen Schmelzprodukte mit diesem misslungenen ergab einen einzigen Unterschied: auf dem Glase des misslungenen Produktes befand sich eine gewisse Menge Galle ausgeschieden. Nach dem Zerstossen und Auslaugen des Glases, also Entfernung der Galle, gab es, mit neuem Goldzusatz geschmolzen, sofort Rubin-glas. Aber auch umgekehrt: 100 Grm. Rubinglas mit 12 Grm. einer Mischung von schwefelsaurem Kali und Chlorkalium (gleichsam als künstlicher Galle) geschmolzen, liess das Gold in Kügelchen fallen und verwandelte sich in gewöhnliches Glas, als ob es gar nicht mit Gold versetzt sei. Dies erfolgte so in zwei verschiedenen Versuchen; bei einem dritten, wo die Temperatur besonders hoch, der Zug des Ofens kräftig war, jedoch nicht, vermuthlich weil die Galle dann „ausgeschört“ wurde. Zu den genannten Bedingungen gelungener Schmelzung gehört mithin noch die Abwesenheit von Galle in der Zeit, wo das goldhaltige Glas sich bildet.

e) *Einfluss der Abkühlung.* Die Bildung des goldhaltigen Glases ist natürlich die Voraussetzung der Erzeugung von Goldrubin, aber mit dem

kunstgerechten Schmelzen ist die Herstellung von Goldrubin noch keineswegs geschlossen oder gesichert. Wie bei dem Schmelzen die Steigerung der Temperatur und ihre Dauer, so ist nach dem Schmelzen die Abnahme derselben und die besondere Art wie sie stattfindet, also die Abkühlung, vom grössten Einfluss oder entscheidend über die Beschaffenheit des Produktes. Sehr verschiedenartige Erscheinungen können dabei Platz greifen, wie folgende Beobachtungen näher erweisen. Man liess eine Probe Satz nach Kohn, 151 Grm. Gold mit 0,01 Grm. versetzt und im Essenofen nach den gewonnenen Regeln und sogar fünf Stunden lang geschmolzen, in dem festgeschlossenen Ofen unberührt stehen und erkalten. Das erkaltete Glas erschien nach dem Zerschlagen des Tiegels in seiner ganzen Masse getrübt, undurchsichtig, schwarzgrau von Farbe. Nur an dem Rande des Tiegels, gegen die Oberfläche hin, fand sich eine schwache Schicht farblosen und grünlichen durchsichtigen Glases. Das schwarzgraue Glas vor der Lampe erweicht, lief in keiner Weise roth an, sondern erschien in dünne Fäden ausgezogen schmutzig grün, trüblich. Eine Wiederholung dieses Versuches mit 320 Grm. Satz nach Kohn mit 0,03 Grm. Gold, bei gleicher Schmelzeit und über Nacht mit dem Ofen abkühlen gelassen, hatte genau denselben Erfolg, nur war die Farbe des Glases etwas dunkler. Die Vermuthung, dass der trübende schwärzliche Körper ausgeschiedenes Gold im Zustande der höchsten Zertheilung sei, wie man es durch Fällung von Goldlösung mittelst Quecksilberoxydulsalzen (Porcellanvergoldung) erhält, lag nahe. In diesem Falle musste das abgeschiedene Gold sich durch Umschmelzen bei geeignetem Hitzegrade wieder auflösen und bei entsprechender Behandlung wieder Rubinglas geben. Der Versuch bestätigte die Vermuthung: als man den mit schwarzgrauem Glas beschickten Tiegel nach  $1\frac{1}{2}$  stündigem Schmelzen im Essenofen aus dem Feuer hob und ausgoss, so war ein Theil des Glases, namentlich der an der Tiegelwand befindliche, beim Ausgiessen zurückbleibende Theil in ein farbloses, hier und da leicht rosa gefärbtes Glas verwandelt, welches in hohem Grade die Eigenschaft besass, rubinroth anzulaufen. Der grössere Theil des schwarzen Glases war noch unverändert, offenbar in Folge von etwas schwachem Gange des Feuers und unzureichender Dauer der Schmelzung. Die beschriebenen Erscheinungen beweisen, dass das gebildete Rubinglas durch sehr langsames Abkühlen im Ofen unter Ausscheidung des Goldes wieder zerstört wird und seine Eigenschaft roth anzulaufen wieder verliert. Diese Thatsache hat übrigens ihre volle Geltung nur für Gläser, die mit Gold mehr oder weniger gesättigt sind. Gläser mit viel weniger Gold, als sie aufzunehmen vermögen, zeigen bei gleicher Behandlung nur die letztere Erscheinung, ohne die erstere; sie laufen nicht an, scheiden aber auch kein Gold ab. Eine Schmelzung von 121 Grm. Satz nach Kohn mit 0,024 Grm. (also 1 Fünzigtausendtel) Gold im Feuer erkaltet, gab ein ungetrübtes, durchsichtiges, in gewissen Regionen farbloses, in anderen dunkelbraunes Glas, welches nicht anlieft. Derselbe Satz nach Kohn, mit etwas fein geriebenem Rubinglas von Theresienthal gemischt, gab bei gleicher Behandlung ein völlig farbloses, beim Erhitzen vor der Lampe nicht roth anlaufendes aber vorübergehend gelbgrün aufdunkelndes Glas. Diese letztere

Farbenwandlung hat mit dem Goldgehalt nichts zu schaffen, sie ist eine Eigenschaft der hochbleihaltigen Gläser für sich, auch ohne Zusatz von Gold. Diese Thatsachen zusammengefasst erweisen, dass man mit zweierlei Erscheinungen zu thun hat, die sich neben einander bethätigen: Abscheidung von einem Theile des Goldes als Niederschlag; dann das Unwirksamwerden des im Glase zurückgebliebenen Theiles des Goldes. Das langsam erkaltende Glas verliert allmähig an Fähigkeit, das in der Weissglut aufgenommene Gold zu halten; in einem gewissen Zeitpunkte fängt das Gold an sich abzuschcheiden und zwar in einem Zeitpunkte, wo die herrschende Temperatur nicht mehr zureicht, das Gold in einer dichteren Form zu füllen (brauner Niederschlag), dasselbe mithin gezwungen ist, im Zustande äusserster Zertheilung (schwarzer Niederschlag) zu verharren. Dass endlich mit beginnender Erstarrung noch ein kleiner Antheil Gold in dem Glase unausgeschieden verbleibt, aber zum Anlaufen in Rubin nicht fähig ist, beweisen die sehr goldarmen Gläser, bei denen nicht mehr Gold vorhanden ist, als das Glas zuletzt noch zu halten vermag, so dass gar keine Ausscheidung von Gold in Gestalt von Niederschlag erfolgt. Wie die goldarmen Gläser einerseits, so geben andererseits die am stärksten zur Aufnahme des Goldes befähigten Gläser Aufklärung auf die in Rede stehenden Erscheinungen. Es sind dies die blossen Bleisilicate. Man schmolz 322 Grm. Bleisilicat (Satz Nr. XII) mit 0,03 Grm. Gold im Essenofen unter den für Rubinglas günstigsten Bedingungen, liess nach vollzogener Schmelzung das Feuer abgehen und zog im Verlaufe der Abkühlung fünf Proben hinter einander in gleichen Zeitabschnitten mit einem Eisenstab aus dem Tiegel, bis das Glas steif geworden, dicht am Erstarren war. Die erste Probe sofort nach der Schmelzung (Weissglut), sowie die zweite, der hohen Rothglut entsprechende Probe liefen leicht und schön, als vorzügliches Rubinglas an; die dritte und vierte, den mittleren Regionen der Rothglut entsprechend, hatten eine Syrup- oder Bernsteinfarbe; bei der fünften Probe war das Glas ähnlicher, aber hellerer Farbe schon steif. Die dritte bis fünfte Probe dunkelten beim nachträglichen Erhitzen auf, ohne eigentlich anzulaufen. Ebenso verhielt sich der Rest im Tiegel. Das Glas war weder leberig noch schwarz geworden, sondern durchsichtig geblieben. Derselbe Satz Nr. XII mit 1 Tausendtel Gold geschmolzen und dem gleichnamigen Versuche unterworfen, gab nur ein roth-madeirafarbiges Glas, welches keinerlei Anlauferscheinungen zeigte. Offenbar ist die grosse Fähigkeit des blossen Bleisilicates, Gold aufzunehmen, im Zeitpunkte der Erstarrung noch so wenig erschöpft und gross genug, um das Gold vor der Ausscheidung zu bewahren: alles Gold ist im Glase geblieben, aber in einem Zustande, in welchem es die Wandlung der Farbe bei dem Anlaufen mangelhaft oder nicht mehr bewirkt.

Dieselben goldhaltigen Gläser, welche bei sehr langsamer Abkühlung theils schwarz wurden, theils nicht, aber sämmtlich nicht mehr anliefen, zeigten sehr verschiedene Eigenschaften bei beschleunigter Abkühlung. Schon früher wurde erwähnt, dass schwarzes, bei hoher Temperatur umgeschmolzenes Glas gut anlaufendes Rubinglas gab, als man den Tiegel, statt ihn in dem Feuer erkalten zu lassen, vielmehr herausnahm und ausgoss. So-

wol die an der Tiegelwand haften gebliebene Schichte, als auch das Ausgegossene besaßen die Fähigkeit anzulaufen. Ebenso verhielt es sich mit einer grossen Zahl theils schon erwähnter, theils noch zu erwähnender Proben von Goldglas, die nach dem Schmelzen auf eine kalte Eisen-, Thon- oder Schieferplatte ausgegossen wurden. So oft angegeben ist, dass die Schmelzprodukte anliefen und Rubinglas lieferten, so oft ist diese Behandlung — rasches Herausnehmen aus dem Feuer und Ausgiessen, z. B. auf eine Platte — vorausgegangen; diese oder eine ähnliche Behandlung. Denn noch plötzlichere Abkühlung, ebenso häufig versucht, ist noch wirksamer, so Umgeben des aus dem Feuer genommenen Tiegels mit nassen Tüchern, namentlich aber „Schrenge“ des gewonnenen Glases, d. i. Ausgiessen in viel kaltes Wasser. In den meisten und schon in den ältesten Vorschriften zu Rubinglas spielt dieses Schrenge eine Rolle. Zuweilen lässt man das Glas wiederholt schrenge, umschmelzen und wieder schrenge. Um zu erfahren, ob und welchen Einfluss die schroffere und die weniger schroffe Abkühlung äussere, schmolz man 320 Grm. Satz nach Kohn (Nr. I) mit 0,022 Grm. Gold im strengsten Feuer und liess beim Ausgiessen des Goldglases einen Theil in Quecksilber, einen Theil in kaltes Wasser, einen Theil auf eine heisse und den Rest auf eine kalte Eisenplatte fliessen. Die verschiedenen so erhaltenen Proben desselben Glases zeigten nach dem Erkalten ungleiches Ansehen (worüber weiter unten Näheres) und abweichendes Verhalten. Die Probe aus Quecksilber lief am leichtesten, die aus Wasser leicht, beide sehr schön an, die beiden Proben auf der Eisenplatte nicht so leicht und weniger schön an. — Eigenthümlich zum Theil und interessant ist auch in Bezug auf die Abkühlung das blosse Bleisilicat. Man schmolz zwei Proben von Satz Nr. XII jede 322 Grm. im Gewicht, die eine mit 0,03 die andere mit 0,3 Grm., also der zehnfachen Menge Gold, jede 1 $\frac{1}{2}$  Stunden im strengen Feuer des Essenofens und goss das Glas in kaltes Wasser. Das Glas mit dem niederen Goldgehalt, von topasgelber Farbe, lief bis zum Erweichen erhitat leicht und mit reichem Ton rubinroth an; auf die andere Probe mit dem zehnfachen Goldgehalt hatte die rasche Abkühlung eine so starke Wirkung, dass es sofort beim Eingiessen in Wasser eine tief weinrothe Farbe annahm. Im Allgemeinen, insbesondere bei dem Blei-Alkali-Glas ist plötzliche Abkühlung, also mehr oder weniger rascher Uebergang vom flüssigen in den festen Aggregatzustand, wenn nicht Bedingung doch bedeutendes Förderungsmittel zu leichtem Anlaufen und schöner Farbe des Goldrubins.

f) *Farben des goldhaltigen Glases und ihre Wandlungen.* Die Farbenwandlung des goldhaltigen Glases beim Anlaufen ist die für die Praxis wichtigste und maassgebende Eigenschaft; die Bedingungen, unter denen sie auftritt, abgeändert oder aufgehoben wird, waren bis dahin der einzige Zielpunkt der hier mitgetheilten Untersuchung. Schon in den obigen Mittheilungen sind Andeutungen von noch anderen Phasen und Wandlungen des goldhaltigen Glases unterlaufen. In der That sind diese sehr mannichfaltig und sehr beweglicher Natur. Vor Allem sind zwei Hauptformen des goldhaltigen Glases zu unterscheiden: 1) das Glas, worin sich das Gold in Gestalt eines Niederschlages abgeschieden findet, das durchgegangene Goldglas;

2) das Glas, worin das Gold wirklich in die Masse eingegangen ist, das nicht durchgegangene. Die Gläser mit abgeschiedenem Golde sind wieder wesentlich zweierlei: solche, die das Gold als schwarzen Niederschlag, und solche, die es als braunen Niederschlag enthalten, die leberigen Goldgläser. Die leberigen Gläser, welche in Folge von Schmelzen oder Umschmelzen bei zu niedriger Temperatur entstanden sind, erscheinen im auffallenden Licht leberbraun getrübt, im durchfallenden Licht (noch bei einigen Millimetern Dicke) himmelblau. Mitunter, namentlich wenn das ausgeschiedene Gold zu dünn im Glase vertheilt ist, kommt dieses Himmelblau nicht zum Vorschein. Das leberige Goldglas, obwol im auffallenden Lichte von gleichem Ansehen, wie das vorige, erscheint alsdann im durchfallenden Lichte aber nur schmutzig rothgelb. Was die nicht durchgegangenen Goldgläser anbelangt, welche das Gold als homogenen Bestandtheil aufgenommen enthalten, so ist deren Beschaffenheit, an sich und abgesehen vom Anlaufe, noch viel wechselnder. Sie wechselt innerhalb ein und desselben Glases, sie wechselt je nach seinem chemischen Bestand und je nach der Behandlung des Glases beim Abkühlen. Bleifreie Gläser mit Kalk, Baryt, Strontian und Alkalien geschmolzen, welche nur äusserst wenig Gold aufnehmen, wie oben gezeigt worden, erscheinen unter allen Umständen vor dem Anlaufen als gewöhnliches weisses farbloses oder fast farbloses Glas. Nicht so die bleihaltigen Gläser, welche wieder etwas abweichendes Verhalten zeigen, je nachdem sie Bleioxyd allein, oder zugleich ein Alkali enthalten. Schmilzt man z. B. den Satz nach Kohn (Nr. I) mit 1 Zehn- bis 1 Fünfzehntausendtel Gold unter den für die Erzeugung von Goldrubin erforderlichen Maassregeln und lässt den aus dem Feuer gehobenen Tiegel mit dem fertigen Glas auf einer Eisenplatte in der Luft oder mit umgeschlagenen nassen Tüchern erkalten, so findet man den Stand der Dinge nach dem Zerschlagen wie folgt: Das Glas ist nie von homogener Farbe, es zeigt vielmehr regelmässig drei, zuweilen vier verschiedene Zustände. Die oberste Schichte ist weisses farbloses Glas, dann folgt Glas von grünlicher Farbe, dann solches von der Farbe des gebrannten Zuckers. Das letztere geht oft, aber nicht immer, gegen den Boden des Tiegels ins Leberige über. Dieses leberige Glas ist nicht blan im durchscheinenden Lichte. Das weisse Glas der Oberfläche zeigt die Erscheinung des Anlaufens nicht, dagegen alle folgenden einschliesslich des leberigen Glases. Bei noch rascherer Abkühlung des Tiegels sind die Erscheinungen im Wesentlichen dieselben, nur fällt dann das Glas gegen den Boden hin nicht leberig, auch nicht wie gebrannter Zucker aus, sondern matt röthlich zwischen Zwiebelroth und der Farbe des mit Wasser verdünnten Rothweines. Diese Modificationen verlaufen im Allgemeinen unter zunehmender Verdunkelung von oben nach dem Boden des Tiegels, doch ist das farblose und das gefärbte Glas meist in auffallender Weise scharf mit den Sprüngen und Rissen abgegrenzt, welche bei der Abkühlung entstehen. Die Erscheinung, dass die Eigenschaft des Anlaufens nicht bis in die oberste Schicht des Glases reicht, scheint darauf hinzuweisen, dass das Gold anfangs zu Boden sinkt und von da allmählich in das Glas aufgenommen wird, aber die Oberfläche erreicht. Als man 75 Grm. Satz nach Kohn mit 2 Grm. des

mehr erwähnten trefflichen farblosen Rubinglases von Theresienthal zerrieben zusammenschmolz, war das Ergebniss dasselbe, unten röthliches Glas, oben weisses nicht anlaufendes Glas. Hierbei war das Gold von vornherein schon im Glase enthalten. Entweder hat sich das Gold in diesem Falle bei dem Beginn des Schmelzens niedergeschlagen und später von unten nach oben wieder aufgelöst, oder man muss annehmen, dass sich das Gold in dem ruhig fliessenden Glase zu senken vermag, was weniger wahrscheinlich ist. Die Ursache dieser Verschiedenheit bei Gläsern ein und derselben Schmelzung liegt zunächst darin, dass während des Schmelzens nicht umgerührt worden ist. Der Tiegel muss nämlich, um die rechte Hitze im Essenofen zu erreichen, ganz und gar in die Koks eingebettet stehen und da unter diesen Umständen der Deckel regelmässig festschmilzt, so ist das Glas für Rührwerkzeuge nicht zugänglich. Eine andere Ursache ist die ungleiche Abkühlung, welche natürlich oben viel rascher sein muss, als in der Region des dicken Bodens und der beträchtlicheren Wandstärke. Darauf weisen die Erscheinungen beim Ausgiessen des Glases sehr deutlich hin, wobei natürlich der Einfluss der Abkühlung ungleich mehr hervortritt. Beim Ausgiessen ist das vom ausfliessenden Glas an der Tiegelfwand haften bleibende und eine dünne Schichte bildende Glas in der Regel weiss und stark anlaufend, das am Boden des Tiegels zurückbleibende von der Farbe des gebrannten Zuckers. Das ausgelaufene Glas ist, wo es am raschesten gesteht — in Wasser, oder in sehr dünnem Strahl auf eine Platte gegossen, als strohhalm dicke Fäden — sehr oft ganz und gar farblos, häufiger gelb mit einem Stich in Grün, also topasfarbig, in beiden Modificationen stark und gut anlaufend; wo das ausfliessende Glas dicker läuft, stärkere Streifen oder Massen bildet, erscheint es dem oben beschriebenen Glase von der Farbe des gebrannten Zuckers ähnlich, genauer gesagt von Madeirafarbe; auch diese Art läuft noch gut, wenn auch nicht ganz wie das topasfarbige oder weisse an. Am gewöhnlichsten stellen die stärkeren Partien des ausgegossenen Glases unter einander gezogene Bänder von weissem oder topasfarbigem mit madeirafarbigem Glase dar, dann immer sehr gut anlaufend. Bei dem weiter oben beschriebenen Versuch, wo man Goldrubinglas aus demselben Tiegel in Quecksilber, in Wasser und auf Eisenplatten goss, zeigten sich ebenso viele Farben des Glases: das vom Ausfliessen an der Tiegelfwand haftende war farblos, das in Quecksilber und Wasser geschrenzte topasfarbig, das auf der Platte madeirafarbig; die hellen Gläser liefen stärker und besser an, als die dunklen. Setzt man neben die Platte ein Gefäss mit Wasser und fährt beim Ausgiessen in einem Zug über beide hinweg, so dass ein Theil desselben Glases als dicker Faden auf die Platte, ein anderer ins Wasser fällt, so sind beide Theile verschieden in Farbe, der erstere gelb bis madeira-, der letztere weiss oder topasfarbig. Dass das auf eine Platte ausgegossene Glas durchweg rein weiss ausfällt, ist ebenfalls, aber nur ausnahmsweise vorgekommen. Am stärksten entwickelten die mit Borax versetzten Bleigläser die Madeirafarbe. Sie wurde zwar beim Herausnehmen von Proben mit dem Bindeisen aus halberkalteten Tiegeln, niemals aber beim Probenehmen aus in voller Glut stehendem Tiegel beobachtet; das Glas am Hefteisen erschien farblos oder topasfarbig.



Bei den alkalifreien Bleigläsern (Satz Nr. XII) sind diese Erscheinungen, wie alle Charaktere des Goldglases, viel stärker ausgesprochen, auch nach einigen Seiten abweichend. Mit 1 Zehntausendtel Gold war ein alkalihaltiges Bleiglas in Wasser gegossen topasfarbig, auf die Platte gegossen madeirafarbig. Bleisilicat mit 1 Tausendtel Gold in Wasser gegossen, erschien tief granatroth, in Masse gesehen sehr gedecktem Rothwein ähnlich; auf die Platte gegossen leberig, auf dem Bruch mehr roth, etwas streifig, achatahnlich, im durchgehenden Licht gesehen kaum blau. Beide Arten laufen an; das bereits granatrothe wird beim Erweichen sichtlich dunkler, zur höchsten Sättigung des Rubinroth gelangend. — Als man zu Goldrubin mit 1 Zehntausendtel Gold geschmolzenes Bleisilicat im Feuer erkalten liess und von Zeit zu Zeit Proben nahm, so liefen nur die ersten Proben gut an, die der unteren Rothglut entsprechenden mangelhaft, wie bereits angegeben. Dasselbe Bleisilicat mit 1 Tausendtel Gold geschmolzen, gab beim Probeziehen in derselben Weise und auf die Temperatur erkalte, wo sich zwischen Hesteisen und Tiegel ein mehr als bleistiftdicker Faden spann, ein durchsichtiges, nicht getrübttes Glas von besonderer Farbe, ziemlich dunkel Madeira, aber mit sehr merklicher Beimischung von Roth. Beim Erhitzen vor der Lampe lief es nicht weiter an. Ein Theil dieses Glases im Essenofen bei strengem Feuer umgeschmolzen und heiss ausgegossen, erschien auf der Platte von der Farbe des hellen Gerstenzuckers, in Wasser geschrenzt topasfarbig. Weder das eine noch das andere liefen rubinroth an. Die in obigen Versuchen dargelegte verwirrende Wandelbarkeit des goldhaltigen Glases lichtet sich nach der Ansicht des Verf.'s etwas, wenn man von den beiden folgenden Thatsachen ausgeht: Beim Schmelzen wird das zugesetzte Gold nur ausnahmsweise vollständig aufgenommen, in der Regel findet sich ein Theil in kleinen glänzend gelben Körnchen am Boden des Tiegels, auch bei anscheinend ganz gleicher Behandlung; der Goldgehalt des Glases ist daher stets unsicher und schwankend. Ebenso unsicher ist aber auch die Raschheit der Abkühlung; wie geschickt man auch arbeiten und wie viel Mühe man sich auch geben mag, das eine Mal wird das Glas etwas heisser, das andere Mal weniger heiss, das eine Mal schneller, das andere Mal langsamer auf die Platte oder ins Wasser gelangen. Gehalt des Glases an Gold und rasche Abkühlung sind, wie über jeden Zweifel feststeht, die am meisten entscheidenden Momente für das Verhalten des Glases, und ist das goldhaltige Glas in hohem Grad empfindlich für geringe Aenderungen in der einen und in der anderen Richtung. Indem bei den Versuchen jene Momente sich unvermeidlich ändern und ihre Einflüsse fortwährend sich kreuzen, erfolgen die mannichfachen Wandlungen, welche man beobachtet.

g) *Das Anlaufen.* Aehnliche Einflüsse erstrecken sich auch auf den Vorgang des Anlaufens selbst und machen sich als Phasen desselben geltend. In der That findet es nicht immer in gleicher Weise und unter ganz gleichen Bedingungen statt. Unter Anlaufen versteht man die Entwicklung der rothen, in dem zunächst durch Schmelzen gewonnenen Glase nicht vorhandenen Rubinfarbe, durch nachträgliches Erhitzen auf mässige Temperatur. Bei dem gewöhnlich zu Goldrubin verarbeiteten Glase, wie bei dem aus Satz

(Nr. I) nach K o h n , zeigt sich die Rubinfarbe nur sehr ausnahmsweise schon unmittelbar nach dem Erkalten des geschmolzenen Glases , und dann nur an einzelnen Stellen oder Regionen der Glasmasse. Die Regel ist , dass das goldhaltige Glas , nach dem Schmelzen und Erstarren farblos , topasgelb , auch wol von der Farbe des Madeira oder gebrannten Zuckers , erst des Anlaufens zur Entwicklung der rothen Farbe bedarf. Diese Entwicklung beginnt bei gutem Rubinglas schon in den ersten Stadien der Rothglut , bei einer Temperatur , wobei die schneidenden Kanten sich eben etwas abrunden , das Glas noch nicht bis zum Biegen und Ausziehen erweicht ist. Bei anderen Rubin-gläsern muss man die Erhitzung bis zu dem Grade treiben , dass sie anfangen Tropfen zu ziehen. In vielen Fällen geht die Wandlung der Farbe in Roth sehr rasch , in wenigen Augenblicken , in anderen Fällen langsam und mitunter so schwierig vor sich , dass man das Glas mehrmals hintereinander vor der Lampe ausziehen und wieder zusammenschmelzen muss. Endlich fällt auch die Farbe selbst verschieden aus in verschiedenen goldhaltigen Gläsern : einige nehmen dunkle , andere helle Töne an ; einige mehr Roth , namentlich schönes Rubin- und Granatroth , andere einen mehr blauen Ton an. Vergleicht man dieses verschiedene Verhalten der goldhaltigen Gläser mit ihren übrigen Eigenschaften , so gelangt man zu der im Allgemeinen feststehenden Folgerung : je mehr Gold das Glas beim Schmelzen aufgenommen und assimiliert hat , um so leichter , um so rascher und mit um so tieferer Farbe läuft es an. Auf der äussersten Linie nach der einen Seite stehen die bleifreien Kalk- (Strontian-, Baryt-)Alkaligläser , welche nur nach fortgesetztem Erhitzen sehr schwer rosaroth anlaufen. Zollstarke Zapfen von Theresienthaler Gold-rubin liefen vor der Gebläselampe ungleich rascher an , als ein kirschkern-grosses Stück dieser bleifreien Goldgläser. Auf der äussersten Linie nach der anderen Seite stehen die Bleisilicate ohne Alkali (Satz Nr. XII) mit 1 Tausendtel Gold , welche ohne Anlaufen gleich beim Schrenge in Wasser eine ausgezeichnet satte Rubinfarbe annehmen ; aber auch diese laufen beim zweiten Erhitzen noch dunkler an. Neben dem grösseren oder geringeren Gold-gehalt ist die raschere oder langsamere Abkühlung noch ein bedingendes Moment ; dasselbe Goldglas läuft rascher und besser an , je schroffer es abgekühlt ist , d. h. je grösser der Temperaturintervall von der Schmelzhitze bis zum Erstarren und in je kürzerer Zeit dieser Intervall durchlaufen wird. Madeirafarbiges Glas läuft unter Umständen gar nicht , unter Umständen nur so weit an , dass es aufdunkelt und einen mehr oder weniger ins Rothe gehenden Ton annimmt , zuweilen kaum anders , als das weisse oder topasfarbige Goldglas. Dieses letztere und das madeirafarbiges Goldglas sind zwei Formen entgegengesetzter Natur , die aber doch nebeneinander in demselben Glase vorkommen können und sehr gewöhnlich vorkommen. Je heller das madeirafarbiges Glas , um so leichter und besser läuft es an und umgekehrt , d. h. das madeirafarbiges Glas läuft an sich gar nicht an , je heller seine Farbe , um so weniger ist davon und um so mehr von der anderen Gattung vorhanden , die zu Goldrubin anläuft. Gerade so verhält es sich mit dem leberigen Glase von blauer Farbe im durchfallenden Lichte ; zuweilen ist es unvollständig durchgegangen und enthält noch einen Antheil unzersetztes an-

laufendes Goldglas; in diesem Falle mischt sich das Rubinroth vom Anlaufen mit dem Blau des leberigen Theiles zu einer oft prachtvollen Farbe, ganz wie dort das Rubinroth mit dem vorhandenen Madeira zu einer unansehnlichen Mischfarbe. Bleisilicat mit 1 Zehntausendtel Gold geschmolzen und im Feuer belassen, bis das Glas nicht mehr gut floss und steif wurde, verhielt sich eigenthümlich. Mit dem Hefteisen in diesem Zeitpunkt herausgenommene Proben erschienen, wie schon oben angegeben, dunkel und schmutzig bernsteingelb, liefen aber beim Wiedererhitzen nicht zu rubinrothem Glase an, sondern dunkelten nur stark zu madeirafarbigem Glas auf. Bleisilicat mit 1 Tausendtel Gold, ebenso erkaltet wie jenes, hatte in den nach theilweiser Abkühlung aus dem Tiegel gezogenen Proben eine Art Madeirafarbe mit viel Roth angenommen. Bei hoher Temperatur umgeschmolzen und in Wasser gegossen, verwandelte sich die Farbe in Topasgelb; beim nachträglichen Erhitzen fand ein starkes Anlaufen mit starkem bleibendem Nachdunkeln statt, aber die Anlauffarbe ist nicht Rubin, sondern diejenige, welche das Glas vor dem Umschmelzen besass; statt in Wasser auf eine Platte gegossen, nahm das Glas nur eine helle Gerstenzuckerfarbe an, zeigte aber das ganz gleiche Anlaufen. In der für die Allotropie und die Physik der Atome interessanten Erscheinung des Anlaufens ist eine merkwürdige, anscheinend paradoxe Thatsache enthalten. Der Goldrubin erscheint nach dem Schmelzen topasgelb oder farblos; erst wenn er in diesem Zustand zum zweiten Mal und zum beginnenden Erweichen erhitzt wird, entwickelt sich die rothe Farbe. Nun muss das Rubinglas aber beim Abkühlen und Erstarren doch nothwendig durch jenen dem Anlaufen entsprechenden Temperaturgrad hindurchgehen: dabei erfolgt aber durchaus keine Wandlung in Roth. Das goldhaltige Glas erleidet die Farbenwandlung in Rubin bei einer bestimmten Temperatur, aber lediglich wenn diese Temperatur in der Richtung von der Kälte nach der Glühhitze, also beim Erhitzen, nicht aber wenn sie in umgekehrter Richtung durch Abkühlen nach dem Schmelzen auftritt. Eine und dieselbe Temperatur hat auf ein und denselben Körper unter diesen Voraussetzungen ganz entgegengesetzte Wirkung. Die Sache folgt indessen aus den bekannten Eigenschaften des goldhaltigen Glases. Zunächst hat das goldhaltige Glas, wie jedes Glas überhaupt, die Eigenschaft, durch rasche Abkühlung in derjenigen Verfassung zu erstarren, die es im geschmolzenen Zustande besass. Um in eine andere Verfassung überzugehen, bedarf es unumgänglich eine gewisse Zeit, und wenn ihm diese Zeit durch den Verlauf der Abkühlung nicht vergönnt ist, so verbleibt es in der anfänglichen Verfassung. Alles Glas hat z. B. von Natur die Neigung krystallinische Beschaffenheit anzunehmen; die gewöhnliche Verarbeitung entzieht ihm aber dazu die Zeit und es ist gezwungen, amorph zu bleiben. Ebenso ist das goldhaltige Glas verschiedener Zustände fähig, welche verschiedenen Färbungen entsprechen, und kann durch rasche Abkühlung gezwungen werden, in statu quo zu erstarren. Die verschiedenen Zustände, in denen das goldhaltige Glas aufzutreten vermag, sind aber — dies ist ein weiteres Moment zur Erklärung der fraglichen Thatsache — Functionen der Temperatur. Jede von den Phasen, in welchen das gold-

haltige Glas auftritt, entspricht einem bestimmten Hitzegrad und zwar hauptsächlich nach folgender Reihe:

Hitzegrad:	Weissglut:	Rothglut:		
	mässige.	hohe.	mittlere.	niedere.
Phase d. goldhaltig. Glases:	Farblos oder topasartig.	Madeira- oder melassenfarbig.	Durchgegangen oder leberig.	Rubinroth (Anlauffarbe).

Ein Blick auf diese Zusammenstellung genügt zur Erklärung der That-  
sachen. Die erste Bedingung zur Erzeugung von Goldrubin ist die Aufnahme  
einer genügenden Menge Gold, die Sättigung des Glases mit Gold; diese ist  
nur bei der Weissglut möglich. Bei allmäliger Erkaltung, welche dem so  
geschmolzenen Glase Zeit lässt in andere Molekularverfassungen überzugehen,  
kann es unmöglich diejenige erreichen, welche der rubinrothen Farbe oder  
der niedersten Rothglut entspricht, denn schon der nächst höhere Temperatur-  
grad der mittleren Rothglut ist nicht mehr zureichend, um das Gold im Glase  
zu erhalten. Das Gold scheidet sich aus (das Glas geht durch) und indem  
es sich ausscheidet geht die Grundbedingung zum Anlaufen verloren. Bei  
plötzlicher Abkühlung wird das Gold verhindert sich auszuscheiden, es wird  
gezwungen im Glase zu verbleiben. Die rasche Abkühlung ist lediglich ein  
Kunstgriff, das Gold ohne Ausscheidung also in einem Zustande in das starre  
Glas zu bringen, in welchem es noch der allotropischen Wandlung fähig ist.  
Diese Wandlungen müssen nun selbstverständlich mit derjenigen beginnen,  
welche der niedrigsten Temperatur entspricht, also mit der Wandlung im  
Rubinroth. Geht man weiter, so folgt die Abscheidung des Goldes, geht man  
noch weiter, so folgt die Wiederauflösung und Rückbildung von madeira-  
farbigem, bezüglich topasgelbem und farblosem Rubinglas. — Die rothe  
Modification des goldhaltigen Glases kann unter Umständen auch direct bei  
der ihr entsprechenden Temperatur entstehen. Den Beweis liefert die Ver-  
goldung des Porcellans durch Einbrennen von niedergeschlagenem Golde  
unter der Muffel. In der Regel bleiben nach Abnutzung der Goldränder etc.  
purpurne in der Glasur sitzende Flecken. Diese Färbung findet demnach bei  
einer Temperatur statt, bei der die harte (immer bleifreie, oft auch alkalifreie)  
Glasur noch nicht erweicht, eine Temperatur die noch weit unter dem Schmelz-  
punkt des Goldes liegt. Die hier in Bezug auf das Anlaufen und die damit  
zusammenhängenden Erscheinungen aufgestellte Regel gilt zunächst nur für  
die gewöhnlichen d. h. aus alkalihaltigem Bleiglas geschmolzenen, mit Gold  
gesättigten Gläser. Sie findet eine wesentliche Erweiterung in der Thatsache,  
dass die einer bestimmten Modification des goldhaltigen Glases entsprechende  
Temperatur je nach dem chemischen Bestand des Glases (oder was damit aufs  
Innigste zusammenhängt, mit der Menge des in den Bestand des Glases auf-  
genommenen Goldes) beträchtliche Abweichungen zeigt. So liegt ~~die~~  
rubinrothen Modification entsprechende Temperatur bei ~~bleifreier~~  
mit alkalischen Erden bedeutend höher, bei den alk

deutend tiefer, als bei dem gewöhnlichen Bleiglas, und wechselt auch bei diesem mit dem Goldgehalt, je nach der Sättigung oder dem Gegentheil. Namentlich zeigen die alkalifreien Bleisilicate mit 1 Tausendtel Gold, wesentliche Verschiedenheiten des Verhaltens. In der vorstehenden Untersuchung sind diese jedoch, weil ohne praktisches Interesse, nicht soweit verfolgt um endgültige Schlussfolgerungen aufstellen zu können.

Alles was hier über das goldhaltige Glas mitgetheilt ist, und zwar mit reinen Materialien, namentlich auch reinem Goldchlorid, bezieht sich nur auf Versuche und Beobachtungen im Kleinen; der Verf. war nicht in der Lage, dieselben auf die Regeln und Kunstgriffe der Herstellung des Goldrubins in den Glashütten auszudehnen, da keine derselben in der Umgegend des Verf.'s sich damit beschäftigt. Die Verhältnisse auf den Glashütten sind im Ganzen viel günstiger, namentlich in Bezug auf hohe und gleichmässige Temperatur, sowie auf Schmelzdauer, als im Laboratorium. Im Grossen stehen dagegen keine reinen Materialien zu Gebote. Die Erscheinungen stellen sich daher in mancher Beziehung anders dar, als bei den Versuchen und Beobachtungen im Laboratorium.

b) *Constitution des goldhaltigen Glases.* Zur Beantwortung der Frage: wie und in welchem Zustand befindet sich das Gold in dem Rubinglase, ist es nicht gelungen experimentell etwas festzustellen. In dem gewöhnlichen Rubinglas ist die Menge des Goldes äusserst unbedeutend; die zu diesem Zwecke eigens herangezogenen alkalifreien Bleisilicate nahmen zwar mehr, aber doch höchstens nur 1 Tausendtel Gold auf und erfüllten die daran geknüpften Erwartungen insofern nicht. Eine so kleine Menge Gold, in der tausend- und zehntausendfachen Menge Glas enthalten, entzieht sich den Mitteln der Untersuchung viel zu weit, um daraus experimentelle Anhaltspunkte über die Constitution des Rubinglases und den Zustand des Goldes darin zu liefern.

Zu vorstehender Arbeit Müller's bemerkt Fr. Knapp<sup>1)</sup>: Abweichungen zwischen den im Laboratorium zu beobachtenden Erscheinungen und der Praxis im Grossen sind in der That in nicht geringem Maasse vorhanden. Pohl (von Josephinenhütte bei Schreiberau) hat mitgetheilt, dass man auf Josephinenhütte mehrere gänzlich verschiedene Gattungen Goldrubin, nämlich: solchen zu Zapfen behufs des Ueberfangens, dann sogenannte Composition zu massiven Gegenständen, wie Steine, Knöpfe u. s. w.; endlich den Rubin aus Weissglassatz schmilzt. Der letztere Rubin wird aus einem Satz zu gewöhnlichem bleifreien Kalk-Kali-Glas mit der erforderlichen Menge Gold, wie gewöhnliches weisses Glas eingelegt und im Glasofen geschmolzen. Er ist heller in Farbe und dient zu nicht überfangenem Farbenglas. — Der Rubin zu Zapfen ist ebenfalls im Glasofen im offenen Hafen, neben Krystall und anderen Glassorten, also bei hoher Temperatur, mit einer Auflösung von gleichen Theilen Gold und Zinn geschmolzen. Der Satz dazu ist verschieden, je nachdem der Rubin zum Ueberfang von Krystall oder von matten Gläsern (Alabaster) bestimmt ist. Zu Krystall dient ein Satz mit Borax und Salpeter,

1) Fr. Knapp, Dingl. Journ. CCI p. 141.

der zwar etwas theurer kommt, aber bei weitem die schönste und gleichmässigste Farbe liefert; zu mattem Glas ein Satz aus Mennige und Salpeter. Nachdem der Satz soweit geschmolzen, dass er ein rohes Glas voll ungelöster Quarzkörner u. dgl. bildet, schöpft man dieses aus und schmilzt es mit den gleichnamigen Abfällen der vorhergehenden Arbeit um, worauf die Zapfen gleich aus dem Hafen gearbeitet werden. Je nach der dabei herrschenden Temperatur laufen die Zapfen theils sogleich, theils erst beim Wiedererwärmen an. Die sogenannte Composition ist ein eigenes Glas, aus einem weichen bleihaltigen Satz in Töpfen oder Krügen in einem besonderen (Compositions-) Ofen bei geringer Hitze geschmolzen. Das fertige Glas wird erkalten gelassen, dann wieder angewärmt und verarbeitet. Das Abschrecken in Wasser (Schrenge) gilt auf Josephinenhütte als vollkommen überflüssig für die Entwicklung der Farbe und wird nur zu Nebenzwecken, nämlich zur bequemerer Verwerthung der Abfälle vorgenommen. Das Uebrige ist in der von Pohl publicirten Arbeit bereits ausführlicher mitgetheilt. — Soviel ist aus dem Vergleich der Praxis im Grossen mit den Versuchen im Kleinen ersichtlich, dass das Goldrubinglas einer bestimmten Darstellung nicht bloss ein äusserst wandelbarer Körper ist, sondern dass seine Eigenschaften und Wandlungen auch mit den Bedingungen der Darstellung vielfach wechseln. Um die Erfahrungen im Grossen auf die im Laboratorium gewonnenen zurückzuführen, müsste man nicht bloss der Beschaffenheit der Materialien Rechnung tragen, man müsste vor allen Dingen auch feststellen, in welchem Verhältniss die auf beiden Seiten zur Anwendung gekommenen Temperaturen stehen, anderer bedingender Umstände, wie die Schmelzdauer, ganz zu geschweigen.

*Uebersicht der in obiger Abhandlung vorkommenden Glassätze.*

I			II			III	IV	V	VI		
Sand . .	120	Sand . . .	120	Sand . .	90	90	70	Sand . .	120		
Mennige .	150	Mennige . .	150	Mennige .	—	16 <sup>1</sup> / <sub>2</sub>	—	Mennige .	150		
Potasche .	30	Soda . . .	25	Potasche .	50	50	—	Potasche .	15		
Kalialspeter	20	Natronsalpeter	20	Soda . .	—	—	25	Kalialspeter	20		
	320		315	Kreide . .	25	25	13	Borax . .	39		
					165	181 <sup>1</sup> / <sub>2</sub>	108		344		
		VII	VIII	IX			X			XI	
Sand . . . . .	90	90	90	Sand . . . . .	210		Sand . . . . .	90			
Potasche . . . . .	25	45	50	Soda . . . . .	52		Mennige . . . . .	232			
kohlensaurer Strontian . .	60	30	25	Natronsalpeter . . . . .	120			322			
	175	165	165	Kreide . . . . .	30						
				kohlens. Baryt . . . . .	20						
					432						

Was die Frage von der Art anbelangt, wie das Gold in dem Rubinglas enthalten sein mag, so könne es nicht der Zweck von Untersuchungen wie die obige sein, die Literatur mit neuen „Theorien“ bereichern zu wollen. Für diejenigen aber, welche sich damit abgeben, oder den Gegenstand nach dieser Seite weiter bearbeiten, möge folgenden Betrachtungen eine Stelle gegönnt werden, die vielleicht den Schlüssel zur Lösung der Frage enthalten: In allen bisher gepflogenen Discussionen über diese Frage ist die Aufnahme

des Goldes durch das Glas von der einen Seite ohne weiteres und wie selbstverständlich als ein chemischer Process aufgefasst, das Gold als in chemischer Verbindung vorhanden betrachtet worden. Von der anderen Seite lehnt man diese Ansicht entschieden und mit guten Gründen ab, bleibt aber bei der Negative stehen, ohne eine positive Erklärung an die Stelle zu setzen. Nur dahin sprach man sich mit Bestimmtheit aus, dass die Farbenwandlungen des goldhaltigen Glases Aeusserungen der Allotropie des Goldes seien. — In der That ist aber alle Wahrscheinlichkeit weitaus dafür, dass man bei dieser Aufnahme nicht mit einem chemischen, sondern mit einem physikalischen Vorgang zu thun hat. Die überlieferte Anschauung der Chemiker gestattete keinem Bestandtheil anders in das Glas einzutreten, als in der Verbindung mit Kieselerde, als Silicat. Man weiss aber nunmehr, dass manche Körper unverändert in das Glas eingehen und sich ganz homogen mit dem Glase mischen, auch nach dem Erkalten in keiner Weise als heterogener Bestandtheil auftreten. So hat Pelouze seiner Zeit nachgewiesen, dass Spiegelglas bis zu 3 Proc. schwefelsaures Natron enthalten kann, ohne dass man dies im mindesten äusserlich wahrnimmt. Lässt man Glas, welches solche Körper aufgenommen, erkalten, so erstarrt es als Lösung, d. h. die aufgenommenen Körper bleiben ihm homogen beigemengt. Glas im glühenden Fluss ist ein starkes Lösungsmittel für viele Stoffe, unzweifelhaft nimmt es Metalle im regulinischen Zustande auf, so das Kupfer, das Silber und das Gold. Die Anschauung ist daher sehr nahe gelegt, das Gold in dem Rubinglas sei gar nicht chemisch gebunden, sondern einfach gelöst, die Anschauung mithin, dass das Rubinglas in fester Form lediglich eine erstarrte Lösung von regulinischem Gold in Glas ist. Das Rubinglas liesse sich demnach füglich mit geschmolzenem Zucker oder mit Gelatine vergleichen, die mit jeder vorher zugesetzten Farbe ohne Ausscheidung erstarren. Sollte dasselbe Gold, welches schon bei niederen Hitzegraden seinen Sauerstoff nicht mehr zu binden vermag, etwa weiterhin Bleioxyd oder Kieselerde reduciren? Oder sollte es sich durch den Salpeter oxydiren, von dem man doch weiss dass er ausserhalb des Glases keine Wirkung darauf äussert? Ist überhaupt Salpeter als solcher noch vorhanden zur Zeit der Aufnahme des Goldes durch das Glas? Auch goldhaltiges Bleiglas schwärzt sich vor der Flamme des Gasgebläses wie gewöhnliches Bleiglas. Müsste sich Bleiglas nicht schwärzen unter einer etwaigen reducirenden Einwirkung des Goldes! Man sieht, die chemische Erklärung ist ebenso gezwungen, wie die physikalische natürlich. Zu allotropischen Wandlungen ist das Gold in Lösungen erfahrungsmässig sehr geneigt, schon in den gewöhnlichen Vehikeln; die Lösung in Gas könnte dieser Neigung nur förderlich sein. Dieselben Färbungen, welche man in einem Krystallglas durch Schmelzen mit Gold erhält, lassen sich auch auf nassem Wege, namentlich, wie Ebelmen gezeigt hat, durch Vermischen von Kieseläther mit etwas Chlorgold hervorbringen, indem molekulare Wandlungen dann in der Kieselgallerte Platz greifen, welche jener Aether an feuchter Luft hinterlässt. Ueber diese Materie, die eigentliche Natur des goldhaltigen Glases, kann nicht endgültig abgeschlossen werden, ohne gründliches Studium eines nahe verwandten ganz analogen Gegenstandes, des mit Kupfer gefärbten Rubinglases. Auch bei

diesem Glase kommen ähnliche Wandlungen vor, auch dieses Glas ist des Anlaufens vom farblosen Zustande in Roth fähig, auch bei diesem Glase ist die gezwungenste, um nicht zu sagen eine unmögliche Anschauung in Bezug auf seine Constitution traditionell geworden: während alle starken Säuren das Kupferoxydul in Metall und Oxyd zersetzen, während kein einziges Sauerstoffsalz dieses Oxyduls mit einer stärkeren Säure constatirt ist, definirt man den rothfärbenden Bestandtheil des Kupferrubinglases<sup>1)</sup> stets als kiesel-saures Kupferoxydul, eine gänzlich hypothetische Verbindung, die für sich niemals dargestellt worden, deren Existenz einer so starken Säure gegenüber, wie die Kieselerde, in hohem Grade unwahrscheinlich ist. Schliesslich fügt Fr. Knapp noch die Bemerkung bei, dass Goldrubinglas auch im blossen Licht ohne Mitwirkung der Wärme eine Art von Anlauf zeigt. Eine Anzahl in seinem Besitz befindlicher Zapfen von farblosem bleihaltigem Rubinglas aus Theresienthal sind in einem flachen Pappkasten in einem Glasschrank aufbewahrt worden. Es machte sich eine zunehmende röthliche Färbung bemerklich, die nunmehr nach sieben Jahren als ein ziemlich starkes Zwiebelroth erscheint. Nur ein einziger Zapfen, durch die vordere Seitenwand des Pappkastens geschützt, blieb farblos. Directes Sonnenlicht hat nie eingewirkt, sondern immer nur das zerstreute Tageslicht.

Krippendorf<sup>2)</sup> (in Aarau) schildert sein Verfahren der Glasversilberung, das eine Modification ist der von F. Bothe<sup>3)</sup> (in Saarbrücken) und R. Böttger<sup>4)</sup> vorgeschlagenen Methode. Die Etiquetten der hierzu erforderlichen Gläser sind: 1) Seignettesalz; 2) Seignette-Salz-Lösung; 3) Aetzammoniak-Lösung. 50 Kubikcentimeter. 4) Silbernitrat-Lösung, 1 : 8. Alte Silberbäder sind ebenfalls verwendbar. Ausserdem sind erforderlich: 5) Ein Kochfläschchen von ca. 1000 Kubikcentim. Inhalt zur Reduktionsflüssigkeit. 6) Ein dergleichen ganz gleiches zur Versilberungsflüssigkeit. Mit Hülfe der angegebenen chemischen Ingredienzien werden nun die beiden Hauptflüssigkeiten, nämlich die Reduktionsflüssigkeit (1) und die Versilberungsflüssigkeit (2), in den unter 5 und 6 bezeichneten Kochflaschen auf folgendem Wege dargestellt.

a) *Die Reduktionsflüssigkeit.* 900 Kubikcentim. destillirtes Wasser werden in dem unter 5 erwähnten Kolben mit 90 Kubikcentim. der Seignettesalz-Lösung (2) gemischt, und die Mischung auf einem eisernen Oefchen oder Küchenherde in starkes Kochen gebracht. Mit dem Aufwallen der ganzen Flüssigkeit, wobei eine starke Dampfbildung stattfinden wird, tröpfelt man aus Flasche 4 20 Kubikcentim. Silbernitrat-Lösung hinzu; man wird bemerken, dass die ganze Lösung sich schwärzt. Man lässt die Flüssigkeit noch ca. 10 Minuten heftig kochen und hat dann die fertige Reduktionsflüs-

1) Vergl. Jahresbericht 1857 p. 181, 182; 1861 p. 296; 1862 p. 349; 1867 p. 345.

2) Krippendorf, Photogr. Archiv 1871 p. 22; Dingl. Journ. CC p. 484; Polyt. Centralbl. 1871 p. 574; Chem. Centralbl. 1871 p. 175.

3) Jahresbericht 1864 p. 315.

4) Jahresbericht 1864 p. 316.



sigkeit, in welcher sich eine neue Silberverbindung, das sogenannte „oxyweinsäure Silberoxyd“, gebildet hat. Diese Flüssigkeit lässt sich beliebig lange aufbewahren, ja scheint durch das Alter noch zu gewinnen. Es verbleibt dieselbe in dem bezeichneten Kochfläschchen, welches zur Vermeidung empfindlicher Irrthümer mit 1 zu bezeichnen ist. Bei dem Gebrauche muss die Flüssigkeit selbstverständlich durch Fliesspapier filtrirt werden. Bei seinen ersten Versuchen scheiterte der Verf. in der Herstellung einer sicher wirkenden Reduktionsflüssigkeit wahrscheinlich aus dem Grunde, dass er sich statt eines Kolbens einer flachen Schale bediente, in welcher die zum Kochen erforderliche Temperatur wegen der ziemlich hohen Lage von Aarau zu gering war, um das oxyweinsäure Silberoxyd gehörig zu bilden. Erst seit er sich eines Kolbens bediente, in welchem die Lösung eine höhere Wassersäule bildet, und es also einer höheren Temperatur bedarf, bis selbige in das Kochen geräth, sind seine Versilberungen mit Sicherheit gelungen.

β) *Die Versilberungsflüssigkeit.* Die von Bothe gegebene Vorschrift lautet: Salpetersaures Silberoxyd wird in Wasser gelöst und nach und nach so lange mit Ammoniakwasser versetzt, bis der entstandene braune Niederschlag fast vollständig wieder verschwunden ist, darauf die Flüssigkeit filtrirt und so weit mit Wasser verdünnt, dass auf 1 Grm. Silbersalz 100 Kubikcentim. Lösung entstehen. Für den Nichtchemiker empfiehlt der Verf. folgende Formel: 900 Kubikcentim. destillirtes Wasser werden mit 80 Kubikcentim. der Silberlösung aus Nr. 4 (1 : 8) vermischt, und hierzu werden 100 Tropfen der Lösung von Aetzammoniak (3) gesetzt.

γ) *Der Versilberungsprocess.* Gleiche Raumtheile der Flüssigkeiten 1 und 2 werden sorgfältig und einzeln filtrirt, hierauf in einer Cuvette zusammengegossen, und die gut geputzte Glasplatte eingebracht. Schon nach ca. 10 Minuten findet eine Zersetzung des Gemisches statt, indem sich unter Schwärzung desselben rein metallisches Silber auf der Platte niederschlägt. Das Einbringen der Platte, sowie das Putzen derselben findet genau wie beim photographischen Prozesse statt, indem sonst unregelmässige Linien entstehen, oder ungleichmässige Silberablagerung stattfindet. Durch Wärme und directes Sonnenlicht wird der Process begünstigt, durch Kälte und Dunkelheit verzögert. Schliesslich wird die Platte wieder aus der Cuvette gehoben, mit reinem Wasser abgespült, getrocknet, lackirt und mit irgend einem schützenden Hintergrunde versehen. Was die Menge der zu verwendenden Flüssigkeiten anlangt, so darf man nicht zu haushälterisch verfahren und muss die Mischung auf der Platte 2 bis 3 Millim. hoch stehen lassen. Verdünnt man die Flüssigkeiten mit Wasser oder verwendet man zu geringe Mengen, so wird die Silberschicht sehr dünn und durchscheinend. Als Lack kann man jeden Negativlack verwenden. Die abgegossene Flüssigkeit enthält immer noch 50 bis 60 Proc. der verwendeten Silbermenge; sie wird also filtrirt und das Silbersalz durch Zutropfen von Salzsäure als Chlorsilber ausgefällt. Hohlgläser, z. B. Reagensgläser, werden versilbert, indem man sie einfach mit den Lösungen 1 und 2 in der angegebenen Weise anfüllt und stehen lässt. Zur Versilberung der inneren Fläche grosser Glaskugeln wird man nur kleine Mengen auf einmal eingiessen, damit die Innenseite gleichmässig benetzen,

und so lange drehen, bis die erste dünne Silberschicht entstanden ist. Nach einer zwei- oder dreimaligen Wiederholung dieses Verfahrens hat man mit wenig Kosten eine grosse Glaskugel versilbert, welche das Atelier nicht bloss zielt, sondern auch bei der Beleuchtung der Person die Stelle des Spiegels vertreten kann.

d) *Die Zukunft der Silberspiegel.* Die einfache und leichte Darstellung der Silberspiegel führt von selbst auf den Gedanken, solche in grösserer Menge geschäftsmässig herzustellen. Es leiden aber alle diese Spiegel an dem gemeinsamen Fehler, dass sie ein mehr gelbliches Bild erzeugen und deswegen mit den Quecksilberspiegeln nicht concurriren können; auch dürfte dieser Fehler, weil er in der Natur des Silbers liegt, schwerlich je zu vermeiden sein. Der Versuch, Spiegel mit ganz dünner Silberschicht nachträglich galvanoplastisch zu verkupfern, zu versilbern, zu vergolden, ist von dem Verf. mit allen möglichen Modificationen angestellt worden, ohne dass er je zu einem befriedigenden Resultate gelangt wäre. Doch liegt nach dieser Richtung wenigstens die Möglichkeit, selbst die Wahrscheinlichkeit vor, dieses schöne Verfahren noch weiter auszubilden. Als Unterlage für Collodionbilder werden die chemisch erzeugten Silberschichten nur eine untergeordnete Bedeutung haben, indem das Kreidepapier bis jetzt noch unerreicht ist. Dagegen können die Versilberungsflüssigkeiten 1 und 2 möglicher Weise auch zur Verstärkung des Negativbildes dienen.

Ch. Tomlinson<sup>1)</sup> beschreibt ein (übrigens längst bekanntes und von den Bijoutiers vielfach angewendetes, d. Red.) Mittel, Sprünge und fehlerhafte Stellen in Edelsteinen zu entdecken. Vor einer langen Reihe von Jahren erfand Sir David Brewster eine einfache und genaue Methode zur Bestimmung des Brechungsvermögens solider Bruchstücke, ohne dass man sie schleift und polirt. Nach derselben wurde ein solches Bruchstück, so unregelmässig, dass nichts hindurch zu sehen war, in eine Flüssigkeit von gleichem Brechungsvermögen gethan; da dann die Strahlen beim Uebergange aus der Flüssigkeit in das Bruchstück und von diesem in jene keine Brechung erlitten, so waren Gegenstände durch das Bruchstück hindurch ganz deutlich zu sehen. So wurde ein Stück Kronglas von so unregelmässiger Gestalt, dass es fast opak erschien, beinahe unsichtbar, wenn es in Canadabalsam gelegt wurde, und liess eine dahinter gehaltene Druckschrift deutlich lesen. Mischt man Flüssigkeiten von verschiedenem Brechungsvermögen mit einander, so ist es leicht, ein Gemisch zu erhalten, welches gleiches Brechungsvermögen mit dem Bruchstück hat, welches man zu untersuchen wünscht. Eine Mischung von Cassiaöl und Olivenöl in verschiedenen Verhältnissen kann gebraucht werden, um die Brechungsvermögen von 5,077 (dem des Cassiaöls) bis zu 3,113 (dem des Olivenöls) zu untersuchen. Wenn ein roher Topas oder ein anderer roher Edelstein in Canadabalsam, Sassafrasöl oder eine andere Flüssigkeit von nahe gleichem Brechungsvermögen

1) Ch. Tomlinson, Phil. Magazine 1870 Nov. p. 328; Poggend. Annal. CXLI p. 626; Dingl. Journ. CC p. 48; Polyt. Centralbl. 1871 p. 657; Chem. Centralbl. 1871 p. 415.

gelegt und darin so herum gedreht wird, dass das Licht fast in jeder Richtung hindurch gehen kann, so sind die kleinsten Risse und Sprünge zu entdecken. Selbst wenn das Brechungsvermögen des Steines dasjenige der Flüssigkeit übertrifft, wie es beim Diamant, Jaspis, Spinell, Rubin und einigen anderen Edelsteinen der Fall ist, kommen doch bei Eintauchung in Cassiöl oder Antimonchlorid Sprünge und andere Unvollkommenheiten zum Vorschein, die man zuvor nicht sah oder vermuthete. Selbst bei Untersuchung in Wasser sind Sprünge sichtbarer, als in Luft. Durch diese Methode können auch ächte Edelsteine von Imitationen unterschieden werden. Der Verf. sagt, er könne einem intelligenten Steinschleifer kein besseres Mittel als das hier erwähnte empfehlen, um in Edelsteinen, bevor er deren Werth abschätzt oder sie zu schneiden und poliren beginnt, etwaige Sprünge und Höhlungen zu entdecken.

Die Leipziger Blätter für Gewerbe, Technik und Industrie <sup>1)</sup> bringen eine von sachkundiger Hand geschriebene Schilderung der Glasindustrie auf der Insel Murano bei Venedig, die insbesondere die Porcellanfabrikation berücksichtigt.

Thüssing <sup>2)</sup> hat auf Veranlassung von W. Heintz die Angaben Flückiger's über das Verhalten von Natronsalpeter zu Wasserglaslösung <sup>3)</sup> geprüft und gefunden, dass der Niederschlag nicht Kieselsäurehydrat ist, welches etwas Natron mit niedergerissen hat, sondern im Wesentlichen unverändertes Wasserglas.

## B. Keramik.

Zur Gewinnung von Porcellanerde verwendet Aug. Lambrecht <sup>4)</sup> (Hofapotheker in Bamberg) als Rohmaterial die im Keupersandstein (Kieselsandstein) häufig vorkommenden Lagen von Thon, Quarz etc. und giebt an, dass daraus eine Porcellanerde gewonnen werden kann, welche der von Limoges, resp. Sèvres in Frankreich und der besten böhmischen Porcellanerde in Hinsicht auf Qualität und Billigkeit nicht nachstehe, alle anderen Sorten von Porcellanerde aber übertreffe. Dieselbe wurde im Durchschnitt von folgender Zusammensetzung gefunden:

75 bis 80 Proc.	wasserhaltige kiesel-saure Thonerde,
8 bis 11 „	freie Kieselsäure,
1 „	Kali, Magnesia, Kalk,
	Spuren Eisen, Mangan.

Der Rest war: unzersetztes Gestein, Quarz, Feldspath etc. Die Be-

1) Leipziger Blätter für Gewerbe, Technik und Industrie 1871 Nr. 89 p. 121; Nr. 9 p. 139.

2) Thüssing, Buchner's Repertor. für Pharm. XX Heft 4; Dingl. Journ. CC p. 396; Chemic. News 1871 Nr. 609 p. 46.

3) Jahresbericht 1870 p. 278.

4) Aug. Lambrecht, Bayer. Industrie- und Gewerbezeit. 1871 p. 308; Deutsche Industriezeit. 1871 p. 496.

reitung von Porcellanerde geschieht nach folgender Methode: Vor Allem ist darauf hingewiesen, dass nur diejenigen Lager im Keupersandstein verwendbar sind, welche, im Trockenofen gelinde getrocknet, fast weiss, feinkörnig, leicht zerbröcklich erscheinen und, in der hohlen Hand mit Wasser verrieben, nach dem Trocknen auf der Haut ein höchst feines weisses Pulver zurücklassen, welches fettig anzufühlen ist; alle lettigen, eisen- und kalkhaltigen Beimischungen müssen entfernt werden. Das brauchbare Rohmaterial wird zuerst gepocht, so dass ein gröbliches Pulver erhalten wird, und dann ganz fein auf Mühlen gemahlen. Die gemahlene Masse wird hierauf zur Abscheidung der gröberen Theile in einem grossen Bottich mit Wasser angerührt und nachdem das Ganze kurze Zeit der Ruhe überlassen war, wird die Flüssigkeit in einen andern Bottich abgelassen, worin sich die feineren Theile absetzen. Dieser feine Niederschlag wird nun auf einer Mühle, auf 8 Theile der Masse mit 3 Theilen Thon feinsten Qualität von Schnaittabach (Oberpfalz) und 1 Theil vorher calcinirtem und ebenfalls höchst fein geschlemmtem reinen Feldspath, noch 1 Stunde mit einander sorgfältig vermengt und durch Pressen bis zur Consistenz einer plastischen Masse gebracht; diese Masse wird zum Schluss noch mit  $\frac{1}{2}$  Proc. Kali genau gemengt und das Ganze anhaltend geschlagen. Die so fertige Masse lässt sich sehr gut verarbeiten, ist plastisch, weiss und steht sehr gut im Feuer; sie eignet sich aber weniger zu massigen Gegenständen, als namentlich zu ganz dünnen, durchscheinenden Gegenständen.

Jos. Philipps<sup>1)</sup> (in Cöln) bespricht die Verwendung der Walkererde als Klärmittel für Honig, zum Entfärben von Fetten und Oelen, in Zuckersiedereien, in Oel- und Paraffinfabriken, zum Klären von Wein und Bier etc.

Im engen Anschlusse an seine früheren Arbeiten<sup>2)</sup> veröffentlichte C. Bischof<sup>3)</sup> eine Abhandlung über die Werthstellung verschiedener Kaoline unter sich, durch pyrometrische Bestimmung. Die eigentlichen Kaoline von primärer Lagerstätte sind schon von Werner in seinem Mineralsysteme als bestimmte Gattung aufgestellt wegen gewisser gemeinsamer, charakteristischer Eigenschaften, welche als Folge derselben Entstehungsweise nach festen chemischen Gesetzen leicht erklärlich sind. Auch in pyrometrischer Beziehung sind namentlich die reineren Kaoline durch gewisse hervortretende Merkmale gekennzeichnet, und ist hierfür die Aufstellung eines Normalkaolins zu rechtfertigen, wenn auch selbstredend derselbe für die Kaoline überhaupt und deren variirende Feuerfestigkeit nur in relativer Weise gelten kann. Gemäss der vom Verf. gegebenen Werthstellung der feuerfesten Thone, worin als Repräsentant ausgezeichnete Kaoline die geschlämmte Porcellanerde von Zettlitz in Böhmen angenommen, gehören

1) Jos. Philipps, Archiv der Pharm. CXCVI p. 193; Polyt. Centralbl. 1871 p. 1516; Polyt. Notizbl. 1871 p. 279; Deutsche Industriezeit. 1871 p. 418.

2) Jahresbericht 1861 p. 304; 1864 p. 319; 1868 p. 399; 1870 p. 288.

3) C. Bischof, Dingl. Journ. CXCVIII p. 397; Chem. Centralbl. 1871 p. 6; Chemic. News 1871 Nr. 581 p. 35.

sie, — wenn man den bestbekannten feuerfesten Thon = 100 setzt und die Bestimmung mittelst des bezeichneten Normalgemenges in der beschriebenen Art ausführt, — zu den 70—60procentigen. Wie im Ganzen unter den Thonen, nehmen die weniger unreinen Kaoline im Allgemeinen einen recht hohen Platz in feuerfester Hinsicht ein. Stellt man sich die Aufgabe einer speciellen und schärferen Ermittlung der merklich verschiedenen Schwerschmelzbarkeit, welche bei den verschiedenen Kaolinerden (selbst den geschlämmten) stattfindet, und wägt die pyrometrischen Unterschiede gegen einander ab, so ergibt sich die nachfolgende Sonderung (Unterabtheilungen). Gleichzeitig mögen diese Bestimmungen als Beispiel dienen, wie nicht allein mittelst bestimmter Normalthone das Einordnen überhaupt ausserordentlich erleichtert wird, sondern auch in ähnlicher Weise Abstufungen, welche sonst verschwindend erscheinen, sich noch entschieden feststellen lassen. Unter den altbekannten, namentlich durch ihre Fabrikate höchst wichtigen und berühmten Porcellanerden wählt der Verf. folgende aus, von denen auch meist und zwar neuere Analysen vorliegen:

1) Normal-Kaolin. Denselben bildet die geschlämmte Porcellanerde von Zettlitz bei Karlsbad. Farbe weiss, mit einem Stich ins Graue. Die Analyse ist bereits unter den Normalthonen<sup>1)</sup> aufgeführt; die chemische Formel ist  $12,82 (\text{Al}_2\text{O}_3, 1,35 \text{SiO}_3) + \text{RO}$  oder 1 Theil Flussmittel kommt a) auf 12,82 Thonerde, b) auf 17,31 Kieselsäure und c) auf 1 Theil Thonerde kommen 1,35 Kieselsäure.

Pyrometrisches Verhalten. Ein aus der geschlämmten Masse angefertigter kleiner Cylinder, zweimal bis zur bestimmt erreichten, doch nicht merklich überschrittenen Platin-Schmelzhitze ausgesetzt, ist aussen wie innen nicht glasirt oder kaum; die Bruchfläche erscheint unter der Loupe mit feinsten Poren übersät. Abgewogen, dann innigst mit dem unten bezeichneten Gemenge versetzt und ebenso geglüht: ist er bei  $\frac{1}{10}$  Zusatz unmerklich glasirt und bei  $\frac{2}{10}$  Zusatz aussen wie innen ohne Glanz. Die Bruchfläche beginnt körnig zu werden. Die geschlämmte Zettlitzer Kaolinerde erfordert demnach höchstens zwei Zehntel Zusatz, um den beschriebenen Grad Feuerfestigkeit zu zeugen. Das Bindevermögen ist = 3. Die Analyse wie Formel bestätigt das günstige pyrometrische Verhalten.

2) Kaolin von Halle. Er wird bekanntlich in der königl. Porcellan-Manufactur zu Berlin verarbeitet. Nach Mittheilungen von Elsner kommt diese Porcellanerde auf primärer Lagerstätte vor, ist aus zersetztem Porphyr entstanden und wird durch Tagebau gefördert. Im rohen Zustande ist sie von grauweiser Farbe (mit einem Stiche ins Schmutzig-Röthliche) und rauher Beschaffenheit infolge des Gehaltes an Quarzsand. Letzterer, abgeschlämmt, besteht aus Streusand, dessen reine, durchsichtige wie kantige, aber auch theilweise rundlich abgeschliffene Körner von Hirsegrösse sind. Glimmerblättchen sind nicht zu bemerken und in dem ausgesuchten Material nur selten eisengelb gefärbte Fleckchen wie vereinzelte schwarze Punkte. Im Durchschnitte kann das lose, erdige und leicht zerreibliche Klumpen bil-

1) Jahresbericht 1870 p. 295.

dende Rohmaterial angenommen werden als bestehend aus: reinem Porcellanthon 65 Proc., Quarzsand 15 Proc. und Wasser 20 Proc., wechselnd nach seinem Feuchtigkeitszustande. Der Preis, welchen die königl. Manufactur für das aus den Sennewitzer und Morler Feldfluren bei Halle geförderte Rohmaterial zahlt, beträgt für gute trockene Erde, welche von gelben Adern, Eisenocker, grobem Sand etc. durch mechanisches Ausscheiden so weit als möglich befreit ist, per Centner einschliesslich des Transportes bis zum Ufer der Saale, 3 Sgr. 10 $\frac{1}{2}$  Pf. Die geschlämmte Porcellanerde, wie sie in der königl. Manufactur verarbeitet wird, besteht nach Mitscherlich aus:

Thonerde .	26,07	. . . . .	12,149 O <sub>3</sub>
Kieselsäure	71,24	. . . . .	37,994 "
Kalk . .	0,23	. . 0,066	} 0,528 O = 1,584 "
Eisenoxyd	1,93	. . 0,386	
Kali . .	0,45	. . 0,076	
	<hr/>		
	99,92		

Diese Zusammensetzung giebt die Formel: 7,67 (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 3,12 SiO<sub>2</sub>) + RO. In dem geschlämmten Hallischen Kaolin kommen somit hinsichtlich gleichwerthiger Sauerstoffmengen: 1 Theil Flussmittel a) auf 7,67 Thonerde, b) auf 23,93 Kieselsäure und c) auf 1 Theil Thonerde kommen 3,12 Kieselsäure. — Als der Verf. eine Durchschnittsprobe von einigen Pfunden schlammte, erhielt er eine Masse, welche nicht so weiss wie die Zettlitzer geschlämmte Erde ist, sondern einen Stich ins Schmutziggelbe, Röthliche zeigt.

Pyrometrisches Verhalten. In vorher beschriebener Weise wiederholt der Platin-Schmelzhitze ausgesetzt, ist die Probe aussen völlig glasirt, innen glänzend; Bruchfläche muschelförmig und ziemlich dicht, quarzig. Um diesen entschiedenen Abstand gegen den Normalkaolin durch eine bestimmte Zahl auszudrücken, erwies sich folgendes Verfahren als geeignet: Man versetzte den fraglichen geschlämmten Kaolin, nachdem er vorher feinst pulverisirt, über der Berzelius'schen Lampe geglüht und abgewogen worden war, innigst mit einem Gemenge aus 2 Gewichtstheilen reiner Thonerde und 1 Theil reiner Kieselerde in Abstufungen von  $\frac{1}{10}$  bis  $\frac{10}{10}$  seines Gewichtes. Der Zusatz fand hierbei so lange statt, bis eine Probe erhalten wurde, die in dem bezeichneten Hitzegrade keine Glasirung oder vielmehr ein deutlich mattes und auf dem Bruche ein körniges Ansehen erkennen liess. So versetzt und wiederholt geglüht, verlor der in Rede stehende geschlämmte Kaolin die Glasirung bei einem Zusatze von  $\frac{9}{10}$ , welche Probe kaum noch geglättet erschien, und nicht mehr bei  $\frac{10}{10}$  desselben. Die Bruchfläche ist alsdann körnig, einsaugend, ein wenig löcherig. Der geschlämmte Hallische Kaolin verlangt also für denselben angenommenen Grad der Feuerfestigkeit neun bis zehn Zehntel Zusatz. Das verhältnissmässig ungünstige pyrometrische Verhalten steht in Einklang mit den Resultaten der Analyse und der daraus berechneten Formel. Das Bindevermögen ist = 2—3. Da das

da, wie oben erwähnt, bei den Kaolinen überhaupt als besondere Gattung auch ein gesonderter Vergleich unter sich um so mehr angezeigt ist, als den natürlichen Verhältnissen nach die Verschiedenheiten durch Verunreinigungen sehr bedeutend sein können. Nehmen wir die Kaoline nicht wie sie als Handelswaare, ausgesucht oder meistens sortirt bekannt sind, sondern wie sie in ihrer Lagerung vorkommen, stellenweise, besonders an den Grenzpunkten, höchst unrein, von Eisen, Glimmer und anderen Zersetzungsresten erfüllt, so ist es begreiflich, dass, je nachdem das Material der einen oder anderen Localität entnommen wird oder Reinigungsprocesse mit grösserer oder geringerer Vorsicht ausgeführt werden, wir unter den Kaolinen solche antreffen, die den Namen mit Recht verdienen, aber in pyrometrischer Hinsicht in eine wesentlich tiefere Classe kommen.

3) Kaolin von Aue bei Schneeberg. Er ist bekanntlich die älteste in Sachsen aufgefundene und zur Anfertigung des ersten von Böttcher dargestellten weissen Porcellans verwendete Porcellanerde, welcher auch Werner die Charakteristik des als Gattung angenommenen Kaolins entnommen hat. Diese Erde wird jetzt nur noch zu kleineren, die feinste Ausarbeitung bedürfenden Gruppen und Figuren benutzt. Wegen der sehr mühsamen bergmännischen Gewinnung kommt dieselbe der Meissner Manufactur, deren Eigenthum sie ist, auf 4 Thlr. per Zollcentner zu stehen. Sie ist aus Granit entstanden. Das Rohmaterial bildet grössere, ziemlich feste Stücke von weisser Farbe mit einem Stiche ins Graue. Gelbgefärbte eisenhaltige Stellen, wie Quarzschüre finden sich vereinzelt. Glimmerblättchen sind nicht zu bemerken. Es zerreibt sich sehr schwierig wegen der steinigten Beschaffenheit. Durch Schlämmen geht verhältnissmässig nur sehr wenig feinste Porcellanerde über und der Schlemmrückstand ist sehr bedeutend. Derselbe besteht aus grobem Quarz, wovon der kleinere Theil durchscheinend, der grössere weiss und undurchsichtig ist. Die von der königl. Porcellan-Manufactur geschlammte Porcellanerde bildet ein sehr zartes Mehl mit kleinen Klümpchen. Sie knirscht wenig fühlbar beim Reiben in der Achatschale und ist weiss mit einem Stiche ins Röthliche.

Pyrometrisches Verhalten. Wiederholt der Platin-Schmelzhitze ausgesetzt, ist die Probe aussen wie innen unglasirt; Bruchfläche muschelförmig, schön dicht und weiss. Der geschlammte Auer Kaolin, welcher schon für sich in dem bezeichneten Hitzegrade keine Glasirung erkennen lässt, erfordert für den gleichen Grad der Feuerfestigkeit keinen Zusatz. Er ist demnach schwerer schmelzbar als der Normalkaolin. Das Bindevermögen ergab sich = 3.

4) Kaolin von Seilitz bei Meissen. Er kommt in ansehnlicher Mächtigkeit und in geringer Tiefe vor, weshalb die Gewinnung eine verhältnissmässig leichte und wohlfeile ist. Die Ausbeutung der contractlich durch die Manufactur erworbenen Lagerstätten erfolgt ausschliesslich für Manufacturzwecke. Er ist aus Porphy (Feldspathporphyr, Felsitfels) entstanden. Das Rohmaterial besteht aus ziemlich losen, erdigen Stücken von weisser Farbe, mit einem Stiche ins Gelblich-Graue. Eisenhaltige Stellen finden sich nur selten, und ganz vereinzelt kleine Nester von Glimmerblätt-

chen. Zerreibt sich leicht. Wird das Material geschlämmt, so bleibt ein beträchtlicher Rückstand, welcher meist aus weissem, undurchsichtigem, kantigem Streusand besteht, worin Körner bis zur Grösse eines Pfefferkornes sich befinden. Grössere Splitter, die gewöhnlich von dunkler Farbe sind, zeigen sich vereinzelt. Mitunter finden sich schwarz gefärbte Körnchen, sowie auch Glimmerblättchen. Die in Meissen geschlämmte Porcellanerde ist schön weiss und zeigt kaum einen Stich ins Gelbliche. Sie knirscht un-  
 fühlbar beim Reiben in dem Achatmörser.

Pyrometrisches Verhalten. Wiederholt der Platin-Schmelzhitze ausgesetzt, ist die Probe aussen wenig glasirt, innen kaum glänzend. Bruchfläche verdichtet, krugartig. Versetzt und wiederholt ebenso gegläht, erschienen die Proben bis zu  $\frac{6}{10}$  Zusatz geglättet und erst bei  $\frac{8}{10}$  Zusatz zeigt sich die Bruchfläche körnig. Der fragliche Kaolin erfordert somit für den gleichen Grad der Feuerfestigkeit  $\frac{8}{10}$  Zusatz. Das Bindevermögen ist = 3—4.

5) Kaolin von Sornzig bei Oschatz. Die Gewinnung des ebenfalls mächtigen und wenig tiefen Vorkommens ist eine gleich günstige. Derselbe wird jedoch auch nicht verkauft. Er ist aus Quarzporphyr entstanden, welcher in der Nachbarschaft des Erdenlagers mehr oder weniger verwittert als Felsart auftritt und in dortiger Gegend als Baustein verwendet wird. Das Rohmaterial bildet grössere Stücke von sehr gleichmässigem Ansehen, eine meist erdige Masse, in welcher sich zahlreiche dunkel erscheinende Punkte (Quarkörner) befinden. Unreine, eisen- oder glimmerhaltige Stellen sind nicht zu bemerken. Zerreibt sich ganz leicht. Durch Schlämmen wird ein beträchtlicher Rückstand erhalten, welcher aus kantigen Körnern besteht, deren Kerne durchsichtiger oder durchscheinender Quarz sind und deren Aeusseres rein weiss und nicht durchscheinend ist. Die Körner sind im Ganzen sehr gleichmässig von der Grösse eines viertel und halben Pfefferkornes. Die in der Manufactur geschlämmte Porcellanerde ist weiss, mit einem Stiche ins Hell-Gelbliche. Knirscht wenig fühlbar beim Reiben in dem Achatmörser.

Pyrometrisches Verhalten. Wiederholt der Platin-Schmelzhitze ausgesetzt, ist die gleiche Cylinderprobe aussen glasirt, innen nicht glänzend, schön dicht. Beim Versetzen in der bezeichneten Weise sind nur  $\frac{2}{10}$  Zusatz erforderlich, damit die Probe aussen matt und innen fast körnig sich verhalte. Das Bindevermögen ist = 3.

6) Kaolin von St. Yrieix bei Limoges. (Pariser Ausstellung von 1867; Classe 40, Nr. 58.) Der Rohkaolin, welcher sich auf der letzten Welt-Ausstellung befand, besteht aus festen, fast rein weissen Gesteinstücken. Er ist zerstörtes Gneisgebirge. Zerstösst sich ziemlich leicht. Beim Schlämmen bleibt ein bedeutender Rückstand von schön weissem Staube und Streusand, welcher aber aus kantigen, theilweise durchscheinenden Stückchen bis zur Grösse eines Stecknadelkopfes besteht. Die geschlämmten Proben zeigen eine rein weisse Masse mit zerstreuten schmutzig-gelben Flecken. Knirscht ein wenig. Nach Malaguti in Sever enthält die geschlämmte Erde im Mittel aus zwei nahe stimmenden Analysen



Thonerde . . . . .	42,30	. . . . .	19,713 O <sub>3</sub>
Kieselsäure . . . . .	54,40	. . . . .	29,013 "
Magnesia und Kalk . . . . .	0,65	. . . . .	0,186 }
Alkalien . . . . .	2,35	. . . . .	0,389 } 0,585 O = 1,755 "
	99,70		

Diese Zusammensetzung entspricht der Formel:  $11,23 (\text{Al}_2\text{O}_3, 1,47 \text{SiO}_3) + \text{RO}$  oder 1 Theil Flussmittel kommt a) auf 11,23 Thonerde, b) auf 16,50 Kieselsäure und c) auf 1 Theil Thonerde kommen 1,47 Kieselsäure.

**Pyrometrisches Verhalten.** Wiederholt der Platin-Schmelzhitze ausgesetzt, ist die Probe wenig glasirt, aber reichlich fleckig; Bruchfläche ohne Glanz, dicht und gleichfalls fleckig. Versetzt und wiederholt ebenso gegläht, sind die Proben bis zu  $\frac{6}{10}$  Zusatz gegläht, bei  $\frac{7}{10}$  Zusatz kaum noch und bei  $\frac{8}{10}$  körnig. Der in Rede stehende geschlämte Kaolin bedarf somit 7—8 Zehntel Zusatz für den angenommenen Grad der Feuerbeständigkeit. Gemäss der Analyse wäre ein günstigeres pyrometrisches Verhalten anzunehmen. Die Flecken, welche unter den genannten Kaolinen kein anderer beim Brennen zeigt, bekunden übrigens eine besondere Unreinigkeit desselben. Das Bindevermögen ist = 3—4.

7) Kaolin des Colettes près Lalizolle, Algier (Classe 40, Nr. 56 der Pariser Ausstellung von 1867). Das Rohprodukt besteht aus durchscheinenden krystallinischen Quarzkörnern von verschiedener Grösse bis zu der einer Erbse und Kaffeebohne, welche von Kaolinmehl umhüllt sind. — Der Quarz ist glimmer- und zinnhaltig. Die geschlämte Masse ist höchst zart, nicht im Mindesten knirschend, von weisser Farbe mit einem deutlichen Stiche ins Gelbliche. Der Preis ist am Gewinnungsorte 19 Frs. per 1000 Kilogr. Nach der im Laboratorium der Bergschule zu Paris ausgeführten Analyse besteht die geschlämte Kaolinerde aus:

Thonerde . . . . .	40,00	. . . . .	18,641 O <sub>3</sub>
Kieselsäure . . . . .	46,60	. . . . .	24,853 "
Kalk . . . . .	1,30	. . . . .	0,371 O = 1,113 "
Glühverlust . . . . .	12,00		
	99,90		

Diese Zusammensetzung giebt die Formel:  $16,74 (\text{Al}_2\text{O}_3, 1,33 \text{SiO}_3) + \text{RO}$  oder 1 Theil Flussmittel kommt a) auf 16,74 Thonerde, b) auf 22,26 Kieselsäure und c) auf 1 Theil Thonerde kommen 1,33 Kieselsäure.

**Pyrometrisches Verhalten.** Für sich wiederholt der Platin-Schmelzhitze ausgesetzt, ist er aussen glasirt; innen ohne Glanz, dicht, muschelrig. Beim Versetzen in der gleichen Weise bewirken schon  $\frac{2}{10}$  Zusatz ein mattes, ziemlich körniges Ansehen der Probe. Das pyrometrische Resultat steht im Ganzen mit der Analyse und Formel in Einklang. Das Bindevermögen ist = 3.

8) Kaolin aus Bretagne (Classe 40, Nr. 59 der Pariser Ausstellung von 1867). Der Rohkaolin bildet ziemlich feste, weisse Stücke, theils rein, theils mit gelbgefärbten glimmerhaltigen Partien. Ziemlich gleichmässige Quarzkörner bis zur Grösse eines Pfefferkornes liegen in der Kaolin eingebettet. Er zerstösst sich ziemlich leicht.

Durch Schlämmen erhält man eine weisse Masse mit einem Stiche ins Gelblich-Graue, welche wenig knirscht. Der nicht so bedeutende Rückstand besteht aus sehr reinen, durchsichtigen und durchscheinenden, kantigen Quarztrümmern. Nach der Analyse von Salvétat ist die Zusammensetzung der geschlammten Masse:

Thonerde .	37,36	.	.	.	.	.	.	17,411 O <sub>3</sub>
Kieselsäure	48,00	.	.	.	.	.	.	25,600 „
Magnesia .	0,48	.	.	.	.	.	.	0,514 O = 1,542 „
Kalk . .	0,15	.	.	.	.	.	.	
Eisenoxyd	0,75	.	.	.	.	.	.	
Alkalien .	0,76	.	.	.	.	.	.	
Glühverlust	12,50	.	.	.	.	.	.	
	100,00	.	.	.	.	.	.	

Diese Zusammensetzung giebt die Formel:  $11,29 (Al_2O_3, 1,4 SiO_3) + RO$  oder 1 Theil Flussmittel kommt a) auf 11,29 Thonerde, b) auf 16,60 Kieselsäure und c) auf 1 Theil Thonerde kommen 1,47 Kieselsäure.

Pyrometrisches Verhalten. Für sich wiederholt der Platin-Schmelzhitze ausgesetzt, ist er aussen unglasirt; innen ein wenig glänzend, porig-löcherig. Beim Versetzen in der gleichen Weise sind die Proben bis zu  $\frac{8}{10}$  Zusatz glasirt oder geglättet; erst bei  $\frac{10}{10}$  Zusatz beginnt das Cylinderchen körnig zu werden, aber die Bruchfläche erscheint löcherig. Er erfordert somit für den angenommenen Grad der Feuerbeständigkeit wenigstens  $\frac{10}{10}$  Zusatz. Die Analyse und Formel liess ein günstigeres pyrometrisches Verhalten erwarten; die Formel kommt mit der für Kaolin 6 sehr nahe überein. Das Bindevermögen ist = 3.

9) Kaolin von Pilsen in Böhmen (Classe 40, Nr. 16 der Pariser Ausstellung von 1867). Er ist in feinstgeschlammtem Zustande, knirscht unfühlbar. Farbe weiss, mit einem leisen Stiche ins Gelblich-Graue. Nach der Analyse von Fürst (Porcellanfabrik zu Wien) besteht er aus:

Thonerde . . .	36,50	.	.	.	.	.	.	17,010 O <sub>3</sub>
Kieselsäure . . .	47,60	.	.	.	.	.	.	25,387 „
Magnesia und Kalk	1,30	.	.	.	.	.	.	0,721 O = 2,163 „
Eisenoxyd . . .	0,90	.	.	.	.	.	.	
Alkalien . . .	1,00	.	.	.	.	.	.	
Wasser . . .	11,70	.	.	.	.	.	.	
	99,00	.	.	.	.	.	.	

Diese Zusammensetzung giebt die Formel:  $7,86 (Al_2O_3, 1,48 SiO_3) + RO$  oder 1 Theil Flussmittel kommt a) auf 7,86 Thonerde, b) auf 11,63 Kieselsäure und c) auf 1 Theil Thonerde kommen 1,48 Kieselsäure.

Pyrometrisches Verhalten. Für sich wiederholt der Platin-Schmelzhitze ausgesetzt, ist er aussen unglasirt; innen glänzend, porig-löcherig. Versetzt man ihn in der gleichen Weise, so erscheinen alle Proben bis zu  $\frac{8}{10}$  Zusatz glasirt oder geglättet; erst bei  $\frac{9}{10}$  Zusatz ist das Cylinderchen aussen ohne Glanz und auf dem Bruche körnig, ein wenig löcherig. Dieses ungünstige Verhalten stimmt im Ganzen mit Analyse und Formel überein. Das Bindevermögen ist = 3.

10) Kaolin von St. Austell, Cornwall in England (Classe

40, Nr. 50 der Pariser Ausstellung von 1867). Fühlt sich höchst zart an, enthält allerfeinste Glimmerblättchen. Schön rein weiss mit kaum einem Stiche ins Graue. Ist verwitterter Granit, welcher zinnhaltig ist; im Handel ist er unter dem Namen *China-clay* bekannt. Nach der Analyse von Salvetat besteht er aus:

Thonerde . . .	36,00	. . . . .	16,777 O <sub>3</sub>
Kieselsäure . .	48,35	. . . . .	25,787 „
Kalk und Magnesia	Spuren		
Eisenoxyd . . .	0,75	. . . . .	0,150 {
Alkalien . . .	0,96	. . . . .	0,163 {
Wasser . . .	13,00		
	<hr/>		
	99,06		

Diese Zusammensetzung giebt die Formel: 17,86 (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 1,53 SiO<sub>2</sub>) + RO oder 1 Theil Flussmittel kommt a) auf 17,86 Thonerde, b) auf 27,33 Kieselsäure und c) auf 1 Theil Thonerde kommen 1,53 Kieselsäure.

Pyrometrisches Verhalten. Für sich wiederholt der Platin-Schmelzhitze ausgesetzt, ist die gleiche Cylinderprobe aussen nicht oder kaum glasirt; innen ein wenig glänzend, ziemlich dicht. In der beschriebenen Weise versetzt und geglüht, erscheint die Probe bei  $\frac{4}{10}$  Zusatz nicht mehr glänzend; bei  $\frac{2}{10}$  Zusatz verhält sie sich matt im Aeusseren und ist auf der Bruchfläche nahezu körnig. Im Ganzen genommen stimmt die Analyse wie Formel mit dem günstigen pyrometrischen Verhalten überein. Bemerkenswerth ist die nahe Uebereinstimmung der Formel mit der für den Thon Nr. I von Saarau (grössere Durchschnittsprobe vom Jahre 1863); ähnlich die für Kaolin Nr. VII. Das Bindevermögen ist = 3.

In Bezug auf die beiden Aufsätze des Verf.'s: „Versuch einer Werthstellung der feuerfesten Thone“<sup>1)</sup> hat E. Richters<sup>2)</sup> einige Bemerkungen veröffentlicht, die C. Bischof<sup>3)</sup> Veranlassung zu einer Erörterung gaben. Richters vertheidigt die unbeschränkte Gültigkeit des von ihm festgestellten Gesetzes äquivalenter Vertretung der sogenannten Flussmittel bei der Schmelzbarkeit der feuerfesten Thone, indem er die Beobachtungen des Verf.'s nicht widerlegt, aber deren Consequenzen verwirft, da dieser es muthmaasslich nur mit Gemengen von Thonerde, Kieselerde und Flussmittel zu thun gehabt. — Verf. erwiedert darauf, dass in der That die der definitiven Schmelzung vorhergehenden Erscheinungen einer Verzögerung der Erweichung, nicht in Uebereinstimmung mit den äquivalenten Verhältnissen, weit eclatanter und über allen Zweifel erhaben sich geltend machen, wenn man statt der chemischen Verbindung sich eines Gemenges aus Thonerde und Kieselsäure bedient; aber auch in ersterem Falle, resp. bei Anwendung des vorher dargestellten Thonerdesilicates lassen sich im Grunde genommen dieselben oder mindestens ähnliche Beobachtungen machen. Wägt man chemisch reine Thonerde und aus Wasserglaslösung bereitete chemisch

1) Jahresbericht 1868 p. 394, 399.

2) Jahresbericht 1870 p. 297.

3) C. Bischof, Dingl. Journ. CXCVIII p. 407.

reine Kieselsäure, entsprechend der Formel  $\text{Al}_2\text{O}_3, 2\text{SiO}_2$  ab, reibt und durchknetet mit Hinzunahme von destillirtem Wasser die beiden Gemengtheile auf das Feinste und Innigste in einer Achatschale mit einander, und setzt darauf die beliebig geformte und getrocknete Masse völliger Schmiedeeisen-Schmelzhitze bis zur annähernden Platin-Schmelzhitze aus, so geht bekanntlich das lose, körnige Gefüge in ein solches von viel dichter Beschaffenheit über — die Masse ist homogen erweicht, porcellanartig und nach der Abkühlung so fest und hart, dass man damit Glas ritzen kann. Mit einer derartigen entschiedenen Veränderung kann man, auch nach dem Vorgange Richters, annehmen, dass die Silicatbildung eingetreten ist. Nachdem man sich daher durch Vorversuche von dieser bestimmten Umwandlung oder dem hierzu erforderlichen Hitzegrade positiv überzeugt hat, ist es möglich, auf diese Weise auch das fragliche Silicat, selbst in zartester Pulverform, zu verschaffen. Wirft man nämlich die erweichte Masse noch in voller Glut in Wasser, so gelingt es dem sonst porcellanharten Kuchen im Achatmörser zu zerkleinern und zu zerreiben. Auf diese Weise wurde das Thonerdesilicat als feinstes Pulver dargestellt.

Wie früher beschrieben, wurde 1 Grm. dieser kiesel-sauren Thonerde auf das Allernigste mit 4 Proc. chemisch reiner Magnesia, Kalk, Eisenoxyd und Kali vermengt. Aus je einem solchen Gemenge wurden Proben in Gestalt kleiner Pyramiden oder Cylinder geformt und in folgender Weise geglüht. Verf. klebte die vier Proben kreisförmig mittelst besten feuerfesten Thones auf die Peripherie einer in den Tiegel eingesetzten runden Thon-scheibe, und brachte zugleich in denselben drei Thonkapseln, wovon die eine mit einem Stück Gusseisen, die zweite ebenso mit Gussstahl, und die dritte mit Schmiedeeisen gefüllt war. Da sich durch zahlreiche Versuche ergeben hatte, dass für die eben genannten Gemenge eine wenigstens theilweise Erreichung zu einer porcellanähnlichen Masse bereits in einem Hitzegrade stattfindet, in welchem die drei Eisensorten mehr oder weniger schmelzen, so liess ich aus der Beschaffenheit der verschiedenen relativen Schmelzbarkeit ein gewisser Normalpunkt augenscheinlich kennzeichnen, der je unter gleichen Umständen, wenn auch nicht stets sicher und nicht ohne Subtilität zu treffen war, so doch, getroffen, scharf in die Augen fiel.

Wurden nun die erwähnten Gemenge nur so weit erhitzt, dass das Gusseisen geschmolzen war, wenn auch nicht völlig zu einem spröden Regulus, lagen der Gussstahl wie das Schmiedeeisen nur abgeflossen waren (ersterer wenig und letzteres unbedeutend, mit deutlicher Erhaltung der Form der Stücke von beiden), so ergab sich und zwar in mehreren Versuchen: Noch von mattem Ansehen, aussen gefleckt, wenig fest auf dem Bruche: ist die Eisenprobe; die Proben des Kalkes wie der Magnesia sind aussen glasirt; erstere ist aber glänzend auf dem Bruche und mehr homogen erreicht als letztere. Der Magnesiacylinder ist nicht glänzend auf dem Bruche und zeigt kaum glänzende Punkte. — Die Kaliprobe ist aussen ohne Glanz, innen sind glänzende Punkte zu bemerken. — Die Versuche wurden

nommen. Auf Grund viermaligen Zutreffens unter einer allerdings grösseren Zahl von Versuchen liessen sich in diesem Falle die nachfolgenden Resultate constatiren, wobei das Gusseisen völlig zum Regulus, zur spröden Kugel zusammengeschmolzen war; der Gussstahl merklich abgeschmolzen, die Form des Stückes noch deutlich erkennbar, und das Schmiedeeisen noch wenig abgeflossen. Gussstahl wie Schmiedeeisen waren hämmerbar. Die Probe mit dem Eisenoxyd: ist matt, von gleichmässig schmutziggrauer Farbe, Bruch noch ziemlich lose; — die mit dem Kalke: ist aussen kaum glänzend, innen deutlich und homogen erweicht; — die mit der Magnesia: ist aussen kaum glänzend, innen nicht glänzend und nicht so verdichtet; — die mit dem Kali: ist aussen matt, innen homogen verdichtet. — In mehreren Fällen, wo die Temperatur nicht ganz zutreffend war, erschien Kalk wie Magnesia von gleichem äusseren wie inneren Ansehen. Nach der Uebereinstimmung der Resultate im Wesentlichen, verhält sich also das Eisenoxyd entschieden am indifferentesten und der Kalk lässt früher eine mehr homogene Erweichung wahrnehmen als die Magnesia; aber die bezeichneten Verschiedenheiten zeigen sich in einem beträchtlich geringeren Hitzegrade und machen sich nur innerhalb sehr enger Temperaturdifferenz geltend. In beiden Fällen liegt diese Differenz innerhalb der bei weitem nicht äussersten Grenzen der verschiedenen Schmelzbarkeit der drei Eisensorten. Steigert man die Temperatur so hoch, dass der Gussstahl und noch mehr das Schmiedeeisen nur zum grösseren Theile zusammengeschmolzen sind, so ist bereits der Punkt zur Wahrnehmung der Verzögerungen überschritten und es beginnt alsdann, und zwar für die Erden zunächst, das endgültige Gesetz der Aequivalente sich einzustellen. Diese Beobachtungen correspondiren auch ganz unzweideutig mit dem Resultate, welches Richters bei einem Versuche im grösseren Maassstabe im Porcellanfeuer erhielt. Derselbe fertigte kleine Schüsselchen aus einem Gemenge von Kaolin und Quarz an, welchem 4 Proc. der verschiedenen Flussmittel zugesetzt waren, glühte dieselben in einem Porcellanofen und fand, dass „nach dem ersten etwa dreitägigen Brande die Schüsselchen mit dem Kalkzusatze am meisten erweicht erschienen.“ Erst bei dem zweiten Feuer änderte sich das Verhältniss, und zwar gänzlich, indem die Magnesiaschüsselchen bereits zu zerfliessen begannen, während die Kalkschüsselchen noch immer ihre Form behalten hatten.

Noch liesse sich gegen des Verf.'s Versuche einwenden, dass bei denselben die Flussmittel stets mechanisch beigemenget wurden, während sie bei den natürlichen Thonen in chemischer Verbindung vorkommen. Ist Letzteres unzweifelhaft als Regel anzunehmen, so ist doch nicht ausser Acht zu lassen, dass unter den feuerfesten Thonen solche nicht sehr selten sind, welche das Eisen augenscheinlich als Eisenocker in nesterförmiger Ausscheidung oder in feinsten Adern eingesprengt enthalten. Der Kalk findet sich mitunter deutlich nachweisbar, (wenigstens theilweise) als kohlensaurer Kalk, wie auch eine merkliche Menge Magnesia schon durch verdünnte Essigsäure aus einzelnen feuerfesten Thonen auszuziehen ist. Da die besprochenen Erscheinungen am evidentesten hervortreten, wenn die Kieselsäure in den betreffenden Schmelzproben mechanisch beigemenget ist, so lag der Gedanke nahe,

ein analoges Verhalten der einzelnen Flussmittel zur Kieselsäure bezüglich ihrer pyrometrischen Verbindungsfähigkeit aufzusuchen. Zu diesem Zwecke versetzte man 100 Gewichtstheile reine Kieselsäure mit jedem einzelnen der Flussmittel so lange, bis ein gewisser angenommener Grad der Schmelzbarkeit, resp. eine Erweichung zu einer mehr oder weniger homogenen Masse in einem gleich hohen Hitzegrade (Platin-Schmelzhitze) wahrzunehmen war. Als 100 Theile feinstes chemisch reines Quarzpulver mit 10, 20 bis 90 Theilen Eisenoxyd innigst gemengt, das Gemenge angefeuchtet, aus demselben Proben geformt und diese jede einzeln in eine Platinkapsel eingeschlossen bis zur annähernden stets controllirten Platin-Schmelzhitze geglüht wurden, zeigte keine derselben eine Schmelzung. Die Proben mit 80 Theilen Eisenoxyd waren nur verdichtet, hatten aber noch ein ungleichartiges (bestäubtes) Ansehen. Erst bei 90 Theilen Eisenoxyd begann eine mehr gleichmässige schwarze Färbung und eine innere Sinterung sich einzustellen, und endlich als die Menge des Eisenoxydes die der Kieselsäure erreichte, zeigte sich eine Schmelzung zu einem glänzenden, homogenen Kuchen, welcher schwärzlich war und Höhlungen hatte. Es waren also für 100 Thl. Kieselsäure 100 Thl. Eisenoxyd erforderlich, um eine Masse zu erhalten, welche der annähernden Platin-Schmelzhitze ausgesetzt, die unverkennbaren Zeichen von Schmelzung an sich trug. Mit anderen Worten: um für den gegebenen Fall 100 Thl. Kieselsäure mittelst Eisenoxyd in Fluss zu bringen, sind von letzterem 100 Thl. erforderlich (deren theilweise Reduktion nachweisbar ist); will man also das in dieser Weise und unter den bezeichneten Merkmalen gefundene Verhältniss als die pyrometrische Verbindungsfähigkeit der beiden Substanzen mit einander bezeichnen, so ist dieselbe eine sehr geringe. Nicht unwesentlich verschieden ist dagegen das Verhalten der übrigen Basen. Versetzt man in der angegebenen Weise 100 Theile Kieselsäure mit Kalk (in Form von kohlen saurem Kalk), so sind, bis die Zeichen der Schmelzung zu einer ziemlich homogenen Masse mit deutlicher Glasur sich einstellen, nur 40—45 Theile Kalk erforderlich. Die Probe mit 40 Theilen zeigte noch keine oder kaum eine Glasur; hingegen die mit 45 Theilen eine deutliche. In derselben Weise charakterisirt, ist somit die pyrometrische Verbindungsfähigkeit des Kalkes eine weit grössere. Eine kleinere Menge, ja beiläufig die Hälfte des Kalkes bewirkt dasselbe, wie eine grössere des Eisenoxydes; wodurch es sich erklärt, dass bei gleichen Mengen der Kalk eher die Flussbildung eingeht oder zu vollziehen beginnt, als das Eisen. Versetzt man ferner ebenso 100 Thl. Kieselsäure mit Magnesia, so sind von letzterer 45 bis 50 Thl. erforderlich, um eine Schmelzung zu einer homogenen und lebhaft glänzenden Masse hervorzubringen. Bei 45 Thl. Magnesia ist die geglühte Masse noch von nicht glänzendem oder kaum erweichtem Ansehen und bei 50 Thl. ist sie bereits zerflossen. Die Magnesia zeigt also, ganz analog mit den in Rede stehenden Erscheinungen, eine pyrometrische Verbindungsfähigkeit als der Kalk, und ist in dieser Beziehung ähnlicher dem (wenn man so ausdrücken will) trägen Eisenoxyd. Das charakteristische Verhalten der Magnesia, welches auch in obigen Versuchen sich zeigt, nämlich, wenn einmal die Verbindung vollbracht ist, so ist die Masse so hart, dass sie nicht mehr zu verformen ist.

wie der Kalk giebt, zeigte sich hier recht augenscheinlich. Für das Kali blieb es auf diese Weise unentschieden, welche Stellung es in der pyrometrischen Verbindungsfähigkeit mit Kieselsäure einnimmt. Schon 20—30 Proc. bewirken eine theilweise Schmelze, in welcher aber die Kieselsäurekörnerchen noch sichtbar schwimmen, während die Bildung einer homogenen Masse erst später eintritt, jedoch in solcher Uebergangsweise, dass ein Feststellen eines charakteristischen Schmelzpunktes unsicher wird. Dass nicht unwahrscheinlich eine ähnliche, wenn auch lange nicht so hervortretende Rolle die verschiedenen Flussmittel der kiesel-sauren Thonerde gegenüber spielen, dafür dürften die vorstehenden mit dem Thonerdesilicat angestellten Versuche sprechen. Durch einen Irrthum von Seiten des Verf.'s wurde in dessen Analysen der Normalthone die Menge des Sauerstoffes der Kieselsäure zu hoch berechnet. Statt des Factors 0,63158 ist 0,53333 zu setzen. Die Sauerstoffmenge für die Kieselsäure berechnet sich daher etwas niedriger und entsprechend ändern sich die Zahlen (innerhalb der Klammer) in den Formelberechnungen, welche sämmtlich verbessert hier folgen:

I. Classe. Garnkirk-Thon.	6,00 ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 1,40 $\text{SiO}_2$ )+RO.
Thon Nr. 1 von Saarau vom Jahre 1863.	16,39 ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 2,01 $\text{SiO}_2$ )+RO.
Derselbe ausgesucht und analysirt 1870.	19,25 ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 1,38 $\text{SiO}_2$ )+RO.
II. Classe. Geschlämmter Kaolin von Zettlitz.	12,82 ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 1,35 $\text{SiO}_2$ )+RO.
III. Classe. Thon von Saarau Nr. III (Richters.)	14,15 ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 5,01 $\text{SiO}_2$ )+RO.
Beste belgischer Thon.	6,86 ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 1,63 $\text{SiO}_2$ )+RO.
IV. Classe. Thon von Mühlheim.	5,96 ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 1,51 $\text{SiO}_2$ )+RO.
V. Classe. Grünstädter Thon.	3,65 ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 1,54 $\text{SiO}_2$ )+RO.
VI. Classe. Thon von Oberkaufungen.	4,41 ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 2,37 $\text{SiO}_2$ )+RO.
VII. Classe. Thon von Niederpleis.	3,89 ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 2,37 $\text{SiO}_2$ )+RO.

Die Aufgaben einer Verbesserung der feuerfesten Thone für die Glasfabrikation, wie auch im Allgemeinen bespricht C. Bischof<sup>1)</sup>. Die gesteigerten Anforderungen, welche an die feuerfesten Thone seit den neuen pyrotechnischen Fortschritten im Allgemeinen gestellt werden, und besonders in der Glasfabrikation seit Einführung der durch Zeit- und Arbeitsgewinn wie auch grössere Güte des Glases sich empfehlenden heisseren Oefen, so namentlich der Gasöfen, sind auf zwei von der Praxis gebotenen Wegen zu erfüllen. Die bisher bekannte, mit Vorzug gesuchte Grünstädter Hafenerde hält an den heissesten Stellen der Gasöfen, und vornehmlich an den Oeffnungen der Züge<sup>2)</sup>, nicht aus. Mit Voraussetzung fehlerfreien Anfertigns und Setzens der Häfen, sorgsamem Heraus-knetens der Luftbläschen, sorgfältigen Anlegens der Masse, verhüteter Beschädigungen, richtiger Stellung am Feuerschlunde wie Entfernung von etwaigen Schwefelkiesetheilchen, ist die Aufgabe: eine vorzüglich brauchbare und ausdauernd feuerfeste Hafenmasse darzustellen, entweder auf den plasti-

1) C. Bischof, Dingl. Journ. CC p. 393; Türschmidt's Notizbl. 1871 p. 221; Deutsche Industriezeit. 1871 p. 272.

2) Man hat versucht, an diesen Stellen einen natürlichen feuerfesten Sandstein anzuwenden; derselbe ist aber theuer und springt leicht bei Temperaturwechsel. Beste Dinassteine sollen sich hier recht gut halten.

schen Bindethon zu richten oder auf den körpergebenden Charmottezusatz, sei es, dass man den einen oder beide Bestandtheile zu verbessern, oder dafür andere zu substituiren sucht. Am ökonomisch Vortheilhaftesten ist es, wenn es durch einfache und praktische Mittel gelingt, die Feuerfestigkeit des plastischen Thones merklich zu erhöhen, ohne das Bindevermögen wesentlich zu beeinträchtigen. In diesem Falle kann am Unverändertsten die bisherige Darstellungsweise und die erfahrungsmässig beste und besondere Routine beibehalten werden <sup>1)</sup>. Die Einführung eines neuen Thones verlangt immer erst gewissermassen ein Studium seiner Eigenthümlichkeiten, woran eventuell eingreifende Veränderungen sich reihen können.

Glückt eine Verbesserung des Bindethones nicht oder nicht genügend in der einen oder anderen Weise, so kann man zutreffender die Feuerfestigkeit der Hafenmasse, wie jedes ähnlichen Thongemenges, vermehren durch ein Vertauschen der bisher verwendeten Charmotte mit einer wesentlich schwerer schmelzbaren. Hierbei ist zu beachten: wie stark ist die Charmotte gebrannt und in welcher Korngrösse wendet man sie an. Wie ein gröberes Korn mehr Bindethon verlangt als ein feineres, so kommt es auch beim Mengungsverhältniss zwischen dem plastischen Thon und der Charmotte auf den Hitzegrad an, welchem der gebrannte Thon exponirt gewesen ist; je heftiger das Brennen bewerkstelligt wurde, was am Empfehlenswerthesten, desto mehr plastischer Zusatz ist erforderlich. Wenn z. B. auf 12 Maasstheile <sup>2)</sup> fette Erde 12 Theile rothgebrannte Charmotte kommen, so sind bei weissgebrannter Charmotte 13 Theile fette Erde zu nehmen. Soll durch den Charmottezusatz ausser der dadurch bekanntlich bewirkten grösseren physikalischen Unveränderlichkeit eine pyrometrische Aufbesserung erzielt werden, so ist es sachgemäss, ein feineres Korn nebst dem dabei abfallenden Mehl <sup>3)</sup> zu benutzen. Der leichtflüssigere Bindethon ist so vollständig als irgend möglich davon zu durchdringen, wobei die Grenzen nur durch den dem Drucke der flüssigen Glasmasse nothwendig zu leistenden Widerstand, wie das Erforderniss eines gewissen körnigen, nachgebenden, die Spannung vermindernenden Gefüges gezogen sind. Bedient man sich zur Verbesserung eines Thones, dessen Strengflüssigkeit selbstredend eine hervorragende sein muss, die sich durch Unschmelzbarkeit in Schmiedeeisen-Schmelzhitze <sup>4)</sup> charakterisirt, so ist ein pyrometrischer Erfolg stets entschieden zu constatiren. Das Verhältniss von 1:1, ein Maasstheil fetter Thon und ein Maasstheil

---

1) Die überhaupt in reichlichem Maasse stets abfallende Charmotte ist alsdann am Ausgedehntesten zu vernutzen.

2) Die Handhabung des Maasses durch einen gewöhnlichen Arbeiter ist sicherer als die der Decimalwage.

3) Ein Hinzugeben des entfallenden feinsten Mehles in gewissem Grade ist von günstiger Wirkung.

4) Selbst auf die Gefahr hin, dass es dem aufmerksamen Leser völlig überflüssig erscheinen muss, erwähne ich nochmals ausdrücklich, dass dieser oder ein noch höherer Hitzegrad als Norm angenommen ist, worauf sich auch meine analytisch maassgebende Quotientberechnung für das pyrometrische Resultat bezieht. Für geringere, in der Praxis oft ausreichende Hitzegrade, in welchen die chemischen Actionen noch nicht in Vollzug treten, entscheiden, wie ich wiederholt dargelegt



gebrannter, ist im Ganzen für Glashafenmasse das normale, wenn der Bindethon wenigstens zu den gut bindenden gehört. Unter dieser Voraussetzung, wie der, dass die Charmotte heftigst gebrannt, deren Korngrösse eine mehr feine ist und ausserdem die günstige Eigenschaft hinzukommt, dass sie sich mit dem Bindethon unmittelbar gewissermaassen amalgamirt (so dass die Charmottekörner nicht wie ölig in der Masse liegen) — ist der Bindethonzusatz zu erhöhen, und zwar wie erwähnt, um 8 und mehr Procent über das angegebene Verhältniss hinaus.

Diesen mehr allgemeinen Regeln ist als stetiger Controlleur ein erfahrungsmässiges Durchprobiren wie Ausprobiren je der grössten Haltbarkeit gegenüber zu stellen, deren Bedingungen auf folgende wesentliche Punkte hinauslaufen und in bestimmten äusseren Kennzeichen sich bemerklich machen. Die drei bis vier gleichberechtigten Factoren für die Haltbarkeit der Häfen sind zunächst die sogen. Composition, die Verarbeitung und das Aufwärmen und Setzen. Ein guter Hafen zeigt nach sechswöchentlicher Benutzung noch eine kantige Form; bei vorzüglichen Gemengtheilen, wenigstens den gebrannten, erscheint er nach 14tägigem Gebrauche noch nicht einmal glasirt; dagegen sintert z. B. die pure Grünstädter Composition in grosser Hitze zu einer festgeschlossenen, porcellanartigen Masse, welche in wenn auch nur annähernd weissglühendem Zustande schon etwas biegsam ist. Den einsichtigen Fabrikanten dürfen eine grössere Mühewaltung und selbst erforderliche ernstliche Opfer bei den Versuchen nicht verdriessen, da mit dem längeren, aussergewöhnlichen Halten der Häfen zwar der mögliche Kostenaufwand in mehr als einfachem Verhältnisse wächst, ein gesteigerter Erfolg aber in ganz ungleichem Verhältnisse lohnend ist. Auf die Art der Prüfung kommt aber ganz besonders viel an. Dieselbe muss mit einem Worte rationell sein, und man muss dabei um so vorsichtiger zu Werke gehen, als derartige Versuche in mehr als einer Hinsicht kostspielig und sehr zeitraubend sind. Die günstigste Gelegenheit bietet sich, wenn man in einem neuen Ofen den Hafen von einer fraglichen Composition gleichzeitig mit demselben auftempern kann. Ein praktisches Kriterium über die Qualität einer Hafenmasse lässt sich am Sichersten durch Massenbeobachtung gewinnen. Drei Häfen sind mindestens auf die Probe zu stellen, da bei einem Hafen ein Fehler bei der Bearbeitung das Resultat unsicher macht und schon das Austrocknen 8 Wochen Zeit erfordert, und einschliesslich Anfertigung und Setzen 10—12 Wochen.

Ueber die theoretische Werthbestimmung der feuerfesten Thone hat C. Bischof<sup>1)</sup> eine längere Abhandlung publicirt.

habe, andere Verhältnisse, ja die pyrometrischen Erscheinungen können sich alsdann relativ umkehren, wie z. B. die Verbesserung durch Kieselzusatz in Hitzegraden bis zur Gussstahlschmelzhitze, die Beobachtung der Verzögerung und Aenderung des Aequivalentgesetzes für die Flussmittel unter bestimmten Umständen etc. zeigen. C. B.

1) C. Bischof, Dingl. Journ. CC p. 110, 289; Chem. Centralbl. 1871 p. 409 u. 427; Berg- u. hüttenm. Zeit. 1871 p. 232; Türschmidt's Notizbl. 1871 p. 271; Zeitschr. für analyt. Chemie 1871 p. 495; Chemic. News 1871 Nr. 609 p. 46.

ie wir im Nachfolgenden mittheilen. Bei Beurtheilung des pyrometrischen Verthes eines feuerfesten Thones aus der Analyse kommt es im Grossen und Ganzen auf zwei Verhältnisse an, die in's Auge zu fassen sind: 1) das Verhältniss der Thonerde zu den Flussmitteln, und 2) das der Thonerde zu der Kieselsäure. Die genaue Feststellung, wie viel Thonerde auf eine gewisse Menge oder 1 Theil Flussmittel, sowie zugleich, wie viel Kieselsäure auf eine gewisse Menge oder ebenso 1 Theil Thonerde kommt, giebt den Maassstab zur pyrometrischen Beurtheilung des Thones. Je mehr Thonerde ein Thon auf 1 Theil Flussmittel enthält, um so mehr schwersmelzbar ist er, wie andererseits umgekehrt die Feuerflüssigkeit eines Thones zunimmt mit der grösseren Kieselsäuremenge. Enthält z. B. unter zwei Thonen in gedachter Beziehung der eine mehr Thonerde und zugleich weniger Kieselsäure, so ist dieser nothwendig der strengflüssigere; umgekehrt ist der thonerdeärmere wie kieselsäurereichere, gleiche oder ähnliche physikalische Eigenschaften vorausgesetzt, unbedingt der leichtflüssigere. Ist bei zwei Thonen das Thonerdeverhältniss zu den Flussmitteln ein gleiches, so ist der relativ weniger kieselsäurehaltige der feuerfestere, wie umgekehrt. Sind von zwei Thonen die in Rede stehenden Verhältnisse dieselben, so wird im Allgemeinen — nur vereinzelt bestimmte Fälle, bedingt durch gewisse äussere Kennzeichen, ausgenommen, wovon weiter unten die Rede — das pyrometrische Verhalten ein gleiches sein. Ist unter zwei oder mehreren Thonen bald das eine Verhältniss vorwiegend, bald das andere zurücktretend, so lässt sich durch eine einfache Rechnung ermitteln, welcher der pyrometrisch höher stehende ist. Einige concrete Beispiele mögen das Gesagte bestätigen. Verf. geht nun zu diesem Zwecke die Analysen der von ihm aufgestellten Normalthone durch <sup>1)</sup>, resp. die daraus abgeleiteten Formeln, welche die bezeichneten Verhältnisse veranschaulichen.

*I. Klasse. — Normalthon Nr. I von Saarau in Nieder-Schlesien.* a. Durchschnittsprobe aus einigen tausend Centnern vom Jahre 1863. Repräsentant der als beste bekannten feuerfesten Thone. Grad der Feuerfestigkeit = 100. Bindevermögen = 2. Die analytische Zusammensetzung giebt die chemische Formel:  $16,39(\text{Al}_2\text{O}_3, 1,69\text{SiO}_2) + \text{RO}$  oder auf 16,39 Thonerde kommt 1 Flussmittel; und 1 Theil Thonerde kommt auf 1,69 Kieselsäure. — b) Derselbe Thon, ausgesuchte reine Probe aus einigen Centnern. Die Zusammensetzung giebt die chemische Formel:  $19,25(\text{Al}_2\text{O}_3, 1,38\text{SiO}_2) + \text{RO}$  oder auf selbst 19,25 Thonerde kommt erst 1 Flussmittel; und 1 Theil Thonerde kommt auf 1,38 Kieselsäure. — Das letztere Material ist ohne allen Zweifel das bessere, das noch vorzüglichere in feuerfester Hinsicht; nicht allein hat die Thonerde den Flussmitteln, sondern auch der Kieselsäure gegenüber zugenommen. Geht man noch einen Schritt weiter und reducirt die beiden Zahlenwerthe 19,25 und 1,38 auf einen einzigen, durch Division, und zwar von letzterem in ersterem, so giebt dieser Quotient eine ganz einfache Norm für die pyrometrische, aus der Analyse eines Thones abgeleitete

1) Jahresber

Werthstellung. 19,25 : 1,38 giebt 13,95. In derselben Weise wird für die Formel der Probe a gefunden 16,39 : 1,69 = 9,70. Ebenso liesse sich ein solcher Quotient ermitteln z. B. durch Umkehrung des Bruches, durch Division des grösseren Divisors in den kleineren Dividenten. Es werden aber alsdann selbstredend kleinere Werthe gefunden, welche die Differenzen bei verschiedenen Thonen sehr bedeutend geringer, an sich, wie unter sich, hervortreten lassen, und findet dabei das Umgekehrte statt, dass mit dem Grösserwerden des Quotienten die Feuerfestigkeit abnimmt. Wird der erwähnte Quotient gefunden durch die Division dieses meist kleineren Werthes in den grösseren, so ist mit der grösseren Zahl auch die Feuerfestigkeit proportional. Man erhält also für den Saarauer Thon: Probe a. den Quotienten 9,70; bessere Probe b. den Quotienten 13,95. Umgekehrt die Division ausgeführt: Probe a. den Quotienten (nur) 0,103, Probe b. den Quotienten (abnehmend) 0,072.

**II. Klasse.** — *Normalthon, geschlämmter Kaolin von Zettlitz in Böhmen.* Repräsentant einer natürlich reinen, geschlämmten Kaolinerde. Grad der Feuerfestigkeit = 70—60 Proc. Bindevermögen = 3. Berechnete Formel:  $12,82(\text{Al}_2\text{O}_3, 1,35\text{SiO}_3) + \text{RO}$  oder auf 12,82 Thonerde kommt 1 Flussmittel; und 1 Theil Thonerde kommt auf 1,35 Kieselsäure. Das erstere Verhältniss, welches Verf. kurzweg als das Thonerdeverhältniss bezeichnet, hat abgenommen, das der Kieselsäure hat sich ein wenig gebessert. Giebt Quotient  $12,82 : 1,35 = 9,49$ .

**III. Klasse.** — a. *Normalthon, weisser ungeschlämmter, sehr kieselsäure-reicher von Saarau.* Grad der Feuerfestigkeit = 50 Proc. Bindevermögen =  $2-2\frac{1}{2}$ . Formel nach der Analyse von E. Richters:  $14,15(\text{Al}_2\text{O}_3, 5,01\text{SiO}_3) + \text{RO}$  oder auf 14,15 Thonerde kommt 1 Flussmittel; und 1 Theil Thonerde kommt auf 5,01 Kieselsäure. Das Thonerdeverhältniss hat zugenommen, aber das Verhältniss der Kieselsäure auch zugleich sehr bedeutend. Giebt Quotient  $14,15 : 5,01 = 2,82$ . — b. *Normalthon unter den durch grösste Fettigkeit wie Bildsamkeit am meisten hervorragenden Thonen* — der beste und vorzüglichste Thon bei Andennes. Grad der Feuerfestigkeit = 50 Procent. Bindevermögen = 10—11. Chemische Formel:  $6,86(\text{Al}_2\text{O}_3, 1,63\text{SiO}_3) + \text{RO}$  oder auf 6,86 Thonerde kommt 1 Flussmittel; und 1 Theil Thonerde kommt auf 1,63 Kieselsäure. Im Vergleich zu Klasse II hat das Thonerdeverhältniss sich beträchtlich vermindert und das Verhältniss der Kieselsäure gleichzeitig zugenommen. Der Thon gehört nothwendig in eine tiefere Klasse als I und II. Giebt Quotient  $6,86 : 1,63 = 4,21$ .

**IV. Klasse.** — *Thon von Mühlheim bei Coblenz (beste Durchschnittsqualität).* Ersatzthon für den belgischen. Grad der Feuerfestigkeit = Bindevermögen = 9—10. Chemische Formel:  $5,96(\text{Al}_2\text{O}_3, 1,51\text{SiO}_3) + \text{RO}$  oder auf 5,96 Thonerde kommt 1 Flussmittel; und 1 Theil Thonerde kommt auf 1,51 Kieselsäure. Das Thonerdeverhältniss hat (i belgischen Thone) abgenommen, das Verhältniss der Kieselsäure hat zugleich zugenommen. Welcher Thon ist, der von Andennes nicht verschieden, geht aus der Berechnung der Quotienten 5,96 : 1,51 = 3,94

so erhält man also eine geringere Zahl, welche die gefundene geringere pyrometrische Werthstellung mit einem Blick verdeutlicht.

*V. Klasse.* — *Grünstädter Hafenerde, Repräsentant kaolinartiger Thone auf secundärer Lagerstätte.* Grad der Feuerfestigkeit = circa 30 Procent. Bindevermögen = 8. Chemische Formel:  $3,65 (\text{Al}_2\text{O}_3, 1,54 \text{SiO}_2) + \text{RO}$  oder auf 3,65 Thonerde kommt 1 Theil Flussmittel; und 1 Theil Thonerde kommt auf 1,54 Kieselsäure. Das Thonerdeverhältniss hat abgenommen, das Verhältniss der Kieselsäure ein wenig zugenommen. Die tiefere Stellung springt sofort in die Augen. Giebt Quotient  $8,65 : 1,54 = 2,37$ .

*VI. Klasse.* — *Thon von Oberkaufungen bei Kassel.* Repräsentant mittelmässiger feuerfester Braunkohlenthone. Grad der Feuerfestigkeit = 20 Proc. Bindevermögen = 9. Chemische Formel:  $4,41 (\text{Al}_2\text{O}_3, 2,37 \text{SiO}_2) \text{RO}$  oder auf 4,41 Thonerde kommt 1 Flussmittel; und 1 Theil Thonerde kommt auf 2,37 Kieselsäure. Das Thonerdeverhältniss ist zwar gestiegen, aber auch das Verhältniss der Kieselsäure. Unmittelbar schätzbar ist der Werth durch Berechnung des Quotienten  $4,41 : 2,37 = 1,86$ .

*VII. Klasse.* — *Thon von Niederpleis an der Sieg.* Repräsentant der gewöhnlichen, aber feuerfesten Braunkohlenthone. Grad der Feuerfestigkeit = 10 Proc. Bindevermögen = 8—9. Chemische Formel:  $3,89 (\text{Al}_2\text{O}_3, 2,37 \text{SiO}_2) \text{RO}$  oder auf 3,89 Thonerde kommt 1 Theil Flussmittel; und 1 Theil Thonerde kommt auf 2,37 Kieselsäure. Das Verhältniss der Thonerde hat abgenommen, das der Kieselsäure ist constant geblieben. Die tiefere Stellung ist erklärt. Berechnet man den Quotienten  $3,89 : 2,37 = 1,06$ , so findet sich der pyrometrische Werth dieses wenigst feuerfesten Normalthones bis auf fast 1 hinabgerückt.

Ein Ueberblick der so für die sieben Normalthone gefundenen Quotienten lässt mit aller Bestimmtheit drei Resultate constatiren:

1) Mit der Abnahme der Feuerfestigkeit werden auch die Quotienten stets kleiner. Bei den verhältnissmässig geringeren Thonen nehmen die Zahlenwerthe nur wenig ab, bei den mittelmässigen um eine mehr mittlere, und bei den hervorragend feuerfesten Thonen um eine progressive Grösse.

2) Der Rohkaolin von Saarau Nr. III macht eine alleinige und auffällige Ausnahme in der bezeichneten Stellung. Der ermittelte Quotient weist den Thon zwei Klassen tiefer. Entweder müssen daher hier Ausnahmeverhältnisse vorliegen, oder gar eine Unrichtigkeit in der Bestimmungsweise.

Um diesem Widerspruche auf den Grund zu kommen, wiederholte der Verf. die pyrometrische Bestimmung auf das Sorgfältigste. War der mittelst des Quotienten gegebene Fingerzeig richtig, so musste schon ein directer pyrometrischer Vergleich mit dem Normalthone der nächstgeringeren Klasse einen zur Aufklärung führenden Anhalt geben. Zu dem Zwecke wurden von beiden Thonen, a. dem Saarauser Nr. III wie b. dem Mühlheimer, gleiche kleine Pyramiden geformt und dieselben der Schmelzhitze des Schmiedeeisens ausgesetzt. Der Thon a. hielt sich, wie bisher, unveränderter und besser, wie Thon b. Die Glühhitze wurde daher noch höher gesteigert, bis zur Schmelzhitze des Platins (ein Platinblech in einer Thonerdekapsel eingeschlossen, war zur Kugel zusammengeschmolzen), und doch verhielt sich wiederum a.

strengflüssiger als b. Die Saaraue Probe war stark glasirt, aber die Kanten der Pyramidenform noch erhalten und namentlich das Innere dicht; es liessen sich nur mit Hülfe der Loupe vereinzelte Bläschen wahrnehmen. Dagegen war der Mühlheimer Thon von einer gelben, ein wenig schaumigen Masse umflossen, die Kanten abgerundet und das Innere durch und durch mit grösseren Bläschen erfüllt. Als derselbe Versuch nochmals wiederholt und die Temperatur über die Schmelzhitze des Platins hinaus gesteigert wurde, soweit als der Prüfungstiegel eben noch aushielt, waren beide Thone erweicht: der Saaraue zu einer glänzenden, theils feinblasigen, aber theils auch noch unverkennbar dichten Masse; dagegen bildete der Mühlheimer einen durch und durch porigen Kuchen. Ganz entsprechend wie in des Verf.'s Aufstellung der Normalthone geschehen, erscheint daher der Saaraue in dem wiewol heftigst gesteigerten bezeichneten Hitzegrade mehr schwerschlackbar, als der Thon der nächst tieferen Klasse. Dieses Resultat wurde erhalten bei Anwendung der beiden Thone in gewissermaassen natürlichem Zustande ihres Vorkommens, nur zerdrückt, wobei freilich der Saaraue Thon stark knirscht in Folge Beimengung gröberer Quarzkörnchen bis zur Grösse eines Stecknadelkopfes, wogegen der Mühlheimer eine fast unfehlbare Thonmasse bildet. Es lag daher der weitere Versuch nahe: beide Thone gleich fein mechanisch zu zertheilen, resp. äusserst fein bis zu einem ähnlichen Grade der Unfehlbarkeit zu zerreiben, wie der Mühlheimer gewissermaassen ursprünglich schon ist. Als beide Thone in feinsten Beschaffenheit dargestellt, daraus kleine Pyramiden geformt und der Hitzegrad bis zu obigem höchsten Punkte, völliger Platinschmelzhitze, gesteigert wurde, war der Saaraue Thon zu einem Tropfen zerflossen, dagegen war bei dem Mühlheimer Thon die Form noch erkennbar, wenn auch die Kanten stark abgeschmolzen. Als ganz derselbe Versuch nochmals wiederholt und zugleich eine Probe des unzerriebenen Saaraue Thones beigefügt wurde, hatte sich derselbe noch scharfkantig erhalten, während er feinst zerrieben wieder zerflossen war. Die bekannte Erscheinung, dass grobe Quarzstückchen die Schmelzbarkeit eines Thongemenges relativ stets, und in diesem Falle sogar in absolutem Sinne, ungleich grösser erscheinen lassen, als wenn derselbe Quarz in feiner Pulverform angewendet wird, wiederholt sich also bei dem Saaraue Thon, welcher wesentlich verschieden strengflüssig ist, je nachdem er den Sand als Körnchen oder als feines Mehl enthält — ein Beweis, dass äussere, physikalische Verhältnisse eine nicht zu übersehende Rolle mitspielen können. Für diesen Fall ist die Abhängigkeit von der gröberen oder feineren Beschaffenheit des dem Saaraue Thone beigemengten Sandes eine so grosse, dass darin der Grund der Abweichung zwischen dem pyrometrischen und analytischen Resultate zu suchen ist. Die pyrometrische Prüfung weist den Rohthon in eine höhere Klasse als die Analyse; wird jedoch derselbe Thon feinst zerrieben angewendet, so sinkt seine Feuerfestigkeit unter die des Normalthones der nächst tieferen Klasse hinab und beginnt damit in Uebereinstimmung zu treten mit dem Resultate der Analyse. Weiter unten wird sich zeigen, dass bei den pyrometrischen Bestimmungen von Richters dieses anomale Verhältniss gleichfalls zu Tage tritt.

3) Umgekehrt lehren die Normalthone der beiden ersten Klassen, wie

Thone von chemisch sehr ähnlicher Zusammensetzung pyrometrisch einen wesentlichen Abstand zeigen. Bei genauer Beobachtung dürfte aber auch hier die Erklärung in nichts Anderem als gewissen charakteristischen physikalischen Verhältnissen zu suchen sein. Die Analyse des Saaraauer Thones Nr. I, Durchschnittsprobe aus einigen tausend Centnern, giebt den Quotienten 9,70, hingegen die Analyse des Zettlitzer geschlämmten Kaolins den Quotienten 9,49; und doch ist in demselben hohen Feuersgrade, wo ersterer Thon keine Zeichen von Schmelzung zu erkennen giebt (noch ein körniges Ansehen zeigt), letzterer Thon zu einer porcellanähnlichen Masse erweicht. Betrachtet man jedoch die beiden Thone in ihrer äusseren Beschaffenheit, ehe sie gegläht werden, so bildet der Schieferthon ein festes, dichtes, steinartiges, specifisch weit schwereres Material, dessen feinere Zertheilung auch nicht so leicht zu bewirken ist; während die Kaolinerde bei leisem Zerdrücken ein höchst zartes, feines, lockeres, unfühbares Pulver darstellt, bei welchem Einwirkungen durch die Hitze sich eher und vollständiger geltend machen. Der äusserst feine Aggregatzustand bedingt die pyrometrisch erhebliche Differenz.

Um auch anderweitig die Frage der Bedeutung des bezeichneten Quotienten in maassgebender Hinsicht einer Prüfung zu unterwerfen, führt Verf. noch diese Quotienten an, berechnet aus den Analysen von Richters und dessen Formeln. Geordnet nach den von Richters<sup>1)</sup> mittelst Titrirung mit Thonerde ausgeführten schätzenswerthen pyrometrischen Bestimmungen, beginnt er mit den strengflüssigsten Thonen und lässt stufenweise die leichter schmelzbaren folgen, bis hinab zu dem leichtflüssigsten und geringsten, kaum noch feuerfesten Thone.

	Formel	Quotient	Grad der Feuerfestigkeit.
Thon von Saarau Nr. I.	$14,30(\text{Al}_2\text{O}_3, 1,32\text{SiO}_3) + \text{RO}$	10,83	+ 2
Thon von Saarau Nr. II.	$4,85(\text{Al}_2\text{O}_3, 1,71\text{SiO}_3) + \text{RO}$	2,84	+ 1 bis - 1
Thon v. Saarau Nr. III.	$14,21(\text{Al}_2\text{O}_3, 4,85\text{SiO}_3) + \text{RO}$	2,93	- 2
Thon von Valendar bei Coblenz . . . . .	$3,16(\text{Al}_2\text{O}_3, 1,57\text{SiO}_3) + \text{RO}$	2,01	- 1
Thon von Mirow . . . . .	$3,57(\text{Al}_2\text{O}_3, 2,43\text{SiO}_3) + \text{RO}$	1,47	- 3
Thon von Tillendorf . . . . .	$6,32(\text{Al}_2\text{O}_3, 3,67\text{SiO}_3) + \text{RO}$	1,27	- 3
Thon von Grojece . . . . .	$2,85(\text{Al}_2\text{O}_3, 2,64\text{SiO}_3) + \text{RO}$	1,08	- 3 bis - 4
Thon von Poremba . . . . .	$2,80(\text{Al}_2\text{O}_3, 3,54\text{SiO}_3) + \text{RO}$	0,79	- 4
Thon von Bielschowitz . . . . .	$2,46(\text{Al}_2\text{O}_3, 3,63\text{SiO}_3) + \text{RO}$	0,68	- 4
Thon v. Combrachczütz Nr. I . . . . .	$3,22(\text{Al}_2\text{O}_3, 5,14\text{SiO}_3) + \text{RO}$	0,63	- 4 bis - 5
Thon v. Combrachczütz Nr. II . . . . .	$1,42(\text{Al}_2\text{O}_3, 4,46\text{SiO}_3) + \text{RO}$	0,32	- 6
Thon von Brieg Nr. I . . . . .	$1,35(\text{Al}_2\text{O}_3, 4,53\text{SiO}_3) + \text{RO}$	0,30	- 6
Thon von Brieg Nr. II . . . . .	$1,72(\text{Al}_2\text{O}_3, 4,87\text{SiO}_3) + \text{RO}$	0,35 ?	- 5
Thon von Czielze . . . . .	$1,76(\text{Al}_2\text{O}_3, 3,23\text{SiO}_3) + \text{RO}$	- 0,54 ?	- 5 bis - 6
Schief von Mettkau . . . . .	$1,99(\text{Al}_2\text{O}_3, 13,12\text{SiO}_3) + \text{RO}$	0,15	- 7

Im Ganzen finden sich obige Resultate ausreichend entschieden bestätigt.

1) Jahresbericht 1868 p. 403.

Mit der Abnahme der Feuerbeständigkeit werden, bis auf zwei Ausnahmen, die Quotienten kleiner, und findet diese Verminderung nicht stets gleichmässig oder regelmässig statt, so ist zu berücksichtigen, dass die betreffenden Thone, ausgenommen die drei ersten, bei Weitem vorherrschend zu den besonders kieselhaltigen, resp. sandreichen gehören. Einestheils kann — wie die wiederholten Versuche mit dem Saarauner Thon Nr. III evident darthun — bei derartigen Thonen das pyrometrische Resultat schwanken, je nachdem der beigemengte Sand mehr oder weniger zerrieben ist; andererseits ist bei diesen Thonen die genaue analytische Bestimmung eine unsichere und dürften die Fehlerquellen grössere sein. Ein anomales Verhalten des höchst kieselreichen Saarauner Thones Nr. III tritt hier gleichfalls entgegen — ein Beweis mehr für dessen erschwerte correcte pyrometrische Bestimmung. Der berechnete Quotient weist dem Thone eine um einen bis zwei Grade höhere Stellung in der Richters'schen Scala an, als die pyrometrische Bestimmung hat finden lassen. Jedenfalls dürfte zu schliessen sein, dass Richters den Thon fein zerrieben anwendete. Nicht genügend zutreffend sind nur noch die Thone von Brieg Nr. II und von Czielze. Für ersteren, ebenfalls sehr sandreichen Thon weist der Quotient eine tiefere Stellung als die gefundene an; während für letzteren das Umgekehrte der Fall ist. Wollte man etwa sich versucht fühlen, bei der sonst bis auf den Saarauner Thon allgemeinen Uebereinstimmung, an eine Verwechselung der pyrometrischen Werthe zu denken, so steht durchgehend das berechnete Resultat mit dem gefundenen pyrometrischen in Einklang.

Bei der Berechnung des bezeichneten, aus der chemischen Formel abgeleiteten Quotienten, um erwünscht einfach den pyrometrischen Werth eines feuerfesten Thones zu bestimmen, wurde das Verhältniss zwischen den Flussmitteln und auch der Kieselsäure ausser Acht gelassen, für dessen nicht unabsichtliche Uebergehung der Verf. in Folgendem die Begründung beizubringen sucht. Dass mit den bezeichneten beiden Thonerdeverhältnissen, — der Thonerde zu den Flussmitteln wie zur Kieselsäure — dasjenige zwischen Kieselsäure und Flussmittel nicht gleichzeitig in Correlation zu bringen ist, geht ohne Schwierigkeit aus der Verschiedenheit der Rolle hervor, welche die Kieselsäure einerseits der Thonerde, und andererseits den Flussmitteln gegenüber bei den Thonen spielt. Ein Thonerdezusatz wirkt auf die Kieselsäure, wie sie reichlich genug in der Regel in den Thonen vorkommt, pyrometrisch erhöhend, dagegen wirkt ein Flussmittelzusatz pyrometrisch erniedrigend. Was die Thonerde verbessert, verschlechtern die Flussmittel, — die Wirksamkeit beider ist eine entgegengesetzte, und es erklärt sich daher von selbst, dass, die Thonerdeverhältnisse als maassgebend gesetzt, nicht zugleich das Verhältniss zwischen Kieselsäure und Flussmittel damit in Beziehung zu bringen ist. So wichtig es auch überhaupt ist, die Menge der Flussmittel wie die der Kieselsäure mit strengster analytischer Schärfe festzustellen, so hat dies doch für deren Verhältniss zur Thonerde eine ganz andere gewichtige Bedeutung als für dasjenige unter sich.

Vergleicht man zu dem Behufe zwei Thone von demselben charakteristisch geognostischen Vorkommen, welche beide unverkennbar von derselben

Art sind, von demselben eigenthümlichen Habitus der Schieferthone, — von denen jedoch der eine eine reinere Varietät als der andere ist. Unter diesen Thonen, welche in dem Steinkohlengebirge bei Saarbrücken vorkommen, und daselbst das Hangende eines bestimmten Kohlenflötzes bilden, findet sich die eine mehr unvermischte Qualität in der königl. Grube bei Wellesweiler, und die andere unreinere, resp. mehr sandige und namentlich eisen- wie magnesiahaltigere, in der königl. Grube Duttweiler bei Saarbrücken. Erstere Varietät, vorzüglich feuerfest, ist ganz wesentlich schwer schmelzbarer als letztere. Die Analyse dieser Thone ergab:

<i>Thon von Wellesweiler.</i>				
Thonerde . . . . .	35,19			16,399 O <sub>3</sub>
Kieselsäure, chem. geb. . . . .	38,05	49,55		26,427 O <sub>3</sub>
Kieselsäure, Sand . . . . .	11,50			
Magnesia . . . . .	0,31	0,124	0,507 = 1,321 O <sub>3</sub>	
Kalk . . . . .	0,45	0,129		
Eisenoxyd . . . . .	0,31	0,062		
Alkalien . . . . .	1,13	0,192		
Glühverlust . . . . .	13,70			
	<hr/> 100,64			

Daraus berechnet sich die chemische Formel:  $10,78(\text{Al}_2\text{O}_3, 1,61\text{SiO}_3) + \text{RO}$  oder auf 10,78 Thonerde kommt 1 Theil Flussmittel; und 1 Theil Thonerde kommt auf 1,61 Kieselsäure. Giebt den oben bezeichneten Quotienten  $10,78 : 1,61 = 6,70$  und fernerhin ergibt sich 1, dass 17,36 Kieselsäure auf 1 Theil Flussmittel kommen.

<i>Thon von Duttweiler.</i>				
Thonerde . . . . .	25,13			11,711 O <sub>3</sub>
Kieselsäure, chem. geb. . . . .	29,35	58,60		31,253 O <sub>3</sub>
Kieselsäure, Sand . . . . .	29,25			
Magnesia . . . . .	1,49	0,596	1,462 = 4,386 O <sub>3</sub>	
Kalk . . . . .	0,50	0,143		
Eisenoxyd . . . . .	2,17	0,434		
Kali . . . . .	1,70	0,289		
Glühverlust . . . . .	10,90			
	<hr/> 100,49			

Giebt die chemische Formel:  $2,67(\text{Al}_2\text{O}_3, 2,67\text{SiO}_3) + \text{RO}$  oder auf 2,67 Thonerde kommt 1 Flussmittel; 1 Theil Thonerde kommt auf 2,67 Kieselsäure, und 7,13 Kieselsäure kommen auf 1 Flussmittel.

Trotzdem also, und obgleich das Verhältniss zwischen Kieselsäure und Flussmittel sich sehr auffällig verminderte, hat gleichzeitig die Schwerschmelzbarkeit sehr abgenommen. Dagegen bekunden die beiden ersten bezeichneten Verhältnisse ebenso entscheidend wie zutreffend die gefundene pyrometrische Inferiorität. Berechnet man den Quotienten  $2,67 : 2,67 = 1$ , so tritt der bedeutende Abstand in feuerfester Hinsicht eclatant hervor. Während ersterer Thon zu denen der ersten Klasse gehört, ist letzterer zu den Thonen der vom Verf. angenommenen letzten und niedrigsten, resp. VII. Klasse zu rechnen. Das Thonerdeverhältniss ist von 10,78 auf 2,67 herabgesunken, und das Verhältniss zur Kieselsäure von 1,61 auf 2,67 gestiegen. Nicht so auffallend zeigen in umgekehrter Ordnung die Analysen des Saarauer Thones



Nr. I, a., ausgesuchte beste Probe und b. die wenig geringere Durchschnittsprobe, mit dem Sinken der Feuerfestigkeit ein Steigen des besprochenen Kieselsäureverhältnisses.

a. mit der Formel  $19,25 (\text{Al}_2\text{O}_3, 1,38 \text{ SiO}_2) + \text{RO}$

b. mit der Formel  $16,39 (\text{Al}_2\text{O}_3, 1,69 \text{ SiO}_2) + \text{RO}$

oder bei a. kommen 27,70 Kieselsäure auf 1 Flussmittel, und bei b. kommen 26,57 Kieselsäure auf 1 Flussmittel. Dagegen führen die beiden Thonerdeverhältnisse, wie die Quotienten: 13,96 und 9,70, ganz correct, in Uebereinstimmung mit dem pyrometrischen Resultate, ausser allen Zweifel wie aller Irre. In dem einen Falle hat also mit der pyrometrischen Abnahme das Verhältniss der Kieselsäure zu den Flussmitteln abgenommen, und in dem anderen Falle für dasselbe Resultat umgekehrt zugenommen.

Der Verf. zieht noch zwei schon vor längerer Zeit von ihm analysirte belgische Thone <sup>1)</sup> in Betracht, welche pyrometrisch beträchtlich verschieden, analytisch (im jeweiligen Mittel aus Doppelanalysen) keine so bedeutenden Unterschiede zeigten.

Für den Thon Nr. 1 von Namur fand er damals nach der Quarzmethode die Strengflüssigkeit = weniger als 2, das Bindevermögen = 8. Die Doppelanalyse ergab im Mittel:

Thonerde . . . . .	29,65			13,817 O <sub>2</sub>
Kieselsäure, chem. geb. . .	32,80	} 58,20		
Kieselsäure, Sand . . . .	25,40			31,040 O <sub>2</sub>
Magnesia . . . . .	0,20		0,080	
Kalk . . . . .	0,04		0,011	
Eisenoxyd . . . . .	0,45		0,090	} 0,375 = 1,125 O <sub>2</sub>
Alkalien . . . . .	1,14		0,194	
Glühverlust . . . . .	9,30			
	<u>98,98</u>			

Chemische Formel:  $12,28 (\text{Al}_2\text{O}_3, 2,25 \text{ SiO}_2) + \text{RO}$  oder auf 12,28 Thonerde kommt 1 Flussmittel, und 1 Theil Thonerde kommt auf 2,25 Kieselsäure. Giebt den Quotient  $12,28 : 2,25 = 5,46$ ; ferner: 27,63 Kieselsäure kommen auf 1 Theil Flussmittel.

Thon Nr. 6 von Namur. Strengflüssigkeit = 6 (er ist also erheblich weniger feuerfest). Bindevermögen = 7—8. Die Doppelanalyse ergab im Mittel:

Thonerde . . . . .	27,40			12,769 O <sub>2</sub>
Kieselsäure, chem. geb. . .	33,70	} 60,15		
Kieselsäure, Sand . . . .	26,45			32,080 O <sub>2</sub>
Magnesia . . . . .	0,34		0,136	
Kalk . . . . .	0,10		0,028	
Eisenoxyd . . . . .	0,72	} berechnet als Oxydul	0,191	} 0,593 = 1,779 O <sub>2</sub>
Eisenoxydul . . . . .	0,21			
Alkalien . . . . .	1,40		0,238	
Glühverlust . . . . .	8,00			
	<u>98,32</u>			

1) Jahresbericht 1863 p. 415.

Chemische Formel:  $7,18(\text{Al}_2\text{O}_3, 2,51\text{SiO}_2) + \text{RO}$  oder auf 7,18 Thonerde kommt 1 Flussmittel, und 1 Theil Thonerde kommt auf 2,51 Kieselsäure. Giebt den Quotient  $7,18 : 2,51 = 2,86$ ; ferner: 18,02 Kieselsäure kommen auf 1 Flussmittel. Während somit die Schwerschmelzbarkeit sich vermindert, ist auch gleichzeitig das Verhältniss zwischen Kieselsäure und Flussmittel gesunken.

Wollte man aus den angeführten Thonen, denen von der Saar wie den belgischen von Namur, wobei jedesmal die geringere feuerfeste Sorte auch eine geringere Menge Kieselsäure im Verhältniss zu den Flussmitteln aufweist, einen Schluss ziehen, so würde man zu einem Resultate kommen, welches dem schon länger ausgesprochenen ganz entgegengesetzt ist, und erst durch die oben erwähnten sehr dankenswerthen pyrometrischen Bestimmungen von Richters seinen bestimmten, messbaren Ausdruck gefunden hat. Richters setzte bekanntlich dem Saaraer Thon Nr. I zwei Zehntel Quarzpulver hinzu und drückte dadurch die Feuerbeständigkeit dieses Thones um mehrere Grade seiner Scala hinab, um ihn mit seiner angenommenen Controlprobe vergleichen zu können. Auch unterscheiden sich die in Bezug auf das Verhältniss zwischen Thonerde und Flussmittel nahe gleichen Thone, Richters' Saarau Nr. I wie Nr. III, in der Formel durch den bedeutend grösseren Kieselsäuregehalt des letzteren. Letztgenannter Thon aber ist der wesentlich weniger feuerfeste. Was somit hier die durch die bestimmten Versuche bewiesene Regel ist, das kehrt sich in obigen Fällen auf einmal um, woraus, zuverlässige Untersuchungen selbstredend vorausgesetzt, hervorgeht, dass das Verhältniss zwischen Kieselsäure und Flussmittel nicht nur nicht als maassgebendes, entscheidendes, sondern im Gegentheile als ein verwirrendes zu bezeichnen ist, welches mit den erwähnten Thonerdeverhältnissen in keiner Verbindung steht. Vollends aber für sich allein, ohne Beziehung aufgefasst, liefert das Verhältniss zwischen Kieselsäure und Flussmittel gewiss keinen Maassstab und ist hierbei wie immerhin festzuhalten, was Richters ebenso richtig wie evident dargelegt hat, dass man es bei den feuerfesten Thonen mit Doppelverbindungen zu thun habe. Deswegen sind denn auch die oben bezeichneten Verhältnisse zwischen Thonerde und Flussmittel einerseits, wie zwischen Thonerde und Kieselsäure andererseits, wie bereits dort schon bemerkt, stets strengstens in combinirter Beziehung ins Auge zu fassen. In der Einseitigkeit liegt der Irrthum. So lässt sich z. B. durch einen Versuch constatiren, dass Verhältnisse zwischen Kieselsäure und Thonerde aufstellbar sind, bei denen, was sonst paradox erscheint, mit der Zunahme der Thonerde die Strengflüssigkeit abnimmt.

Mengt man 100 Theile feinstes, chemisch reinstes Quarzpulver innigst mit 1, 2 und 4 Theilen Thonerde, und setzt die Gemenge einem heftigen Feuergrade aus, so zeigt das mit 4 Procent eher Zeichen der Schmelzung als das mit 2 Proc., oder wieder das mit 2 Proc. eher, als das mit 1 Proc. Vermengt man andererseits ebenso 100 Theile Quarz mit 1, 2 und 4 Proc. Magnesia, so findet man längst bekannter Weise mit dem grösseren Flusszusatz auch die grössere Schmelzbarkeit statt; aber gleichzeitig lässt sich auch feststellen, dass die Thonerdeproben mehr und stärker

erweichen als die entsprechenden Flussmittelproben. Vermischt man die Theile von jeder der vorstehenden 8 Proben, feuchtet sie an, durchknetet sie innigst, formt daraus kleine Cylinder und setzt dieselben einmal der Schmiedeeisen-Schmelzhitze aus und ein anderesmal der Platin-Schmelzhitze, so ist:

	in Schmiedeeisen-Schmelzhitze	in Platin-Schmelzhitze
die einprocentige Magnesiaprobe	noch ritzbar mit einer Nadel und stäubt dabei ab	nicht mehr ritzbar, aber noch von mattem Ansehen
die zweiprocentige Magnesiaprobe	eben noch ritzbar	desgl. desgl.
die vierprocentige Magnesiaprobe	nicht mehr ritzbar	desgl. zeigt glänzende Punkte
dagegen		
die einprocentige Thonerdeprobe	eben noch ritzbar	bereits leise glasirt
die zweiprocentige Thonerdeprobe	nicht mehr ritzbar	stärker glasirt
die vierprocentige Thonerdeprobe	verdichtet bis zur beginnenden Glasur	deutlich glasirt

In diesem Falle tritt dann, was fast noch mehr paradox erscheint, die Thonerde als kräftigeres Flussmittel auf, wie die Magnesia. Kommen derartige Verhältnisse eines so bedeutenden Vorwiegens der Kieselsäure bei den Thonen im Allgemeinen nicht vor (oder vielmehr bezeichnet man sie dann richtiger als thonhaltigen Sand), so lehren sie doch, wie gesagt, dass vor einer Auffassung, welche nur eine Beziehung abgesondert in Betracht zieht und nicht stets das Doppelverhältniss, nicht genug gewarnt werden kann. Der Versuch weist auch auf die wesentlich grössere Empfindlichkeit der Kieselsäure gegenüber der Thonerde als gegenüber den Flussmitteln hin, wenn es sich um kleine Mengen von beiden letzteren, namentlich der Thonerde handelt, was nach anderweitiger Darlegung in der verschiedenen Sättigungscapazität seine Begründung findet. Führt man, beiläufig bemerkt, den Versuch noch weiter fort und setzt ganz denselben Gemengen je 2 Proc. Thonerde zu, nähert sich also damit möglichen natürlichen Sandvorkommnissen, so zeigen sich wiederum die Thonerdegemenge mehr erweicht als die Magnesiagemege.

Als jeder der obigen acht Proben je 2 Proc. Thonerde hinzugemengt und ebenso kleine Cylinder daraus geformt und völliger Platin-Schmelzhitze ausgesetzt wurden, war:

a die einprocentige Magnesiaprobe (+ 2 Proc. Thonerde)	noch ritzbar mit der Nadel	{ Dieselben Proben nochmals demselben höchsten Hitzegrade ausgesetzt
b die zweiprocentige Magnesiaprobe (+ 2 Proc. Thonerde)	kaum noch ritzbar	
c die vierprocentige Magnesiaprobe (+ 2 Proc. Thonerde)	nicht mehr ritzbar	{ nicht glasirt

ferner auch

d eine achtprocentige Magnesiaprobe  
(+ 2 Proc. Thonerde)

verdichtet und  
beginnt porig zu  
werden; doch im  
Ganzen körniges  
Ansehen

} homogen verdichtet

### Dagegen

a' die ein-, resp. dreiprocentige Thonerdeprobe

homogen verdichtet

b' die zweiprocentige Thonerdeprobe

desgl.

c' die vierprocentige Thonerdeprobe

desgl.

d' die achtprocentige (resp. zehnprocentige)

verdichtet zur  
homogenen  
porcellanähnlichen  
Masse

} verdichtet oder glasirt

} lebhaft glasirt

Die an sich äusserst schwerschmelzbare Kieselsäure (Quarzpulver) wirkt, je unvollständiger sie in chemische Verbindung tritt, um so mehr erhöhend auf die Strengflüssigkeit der bezüglichen Gemenge, was dann für die Magnesia in augenscheinlich höherem Grade der Fall ist, als für die Thonerde. Endlich ist es recht günstig und nicht wenig werthvoll, dass die beiden bezeichneten Thonerdeverhältnisse zur pyrometrischen Beurtheilung vollkommen ausreichen. Die Hinzunahme eines dritten Verhältnisses würde den Ueberblick erschweren und compliciren.

Selbstredend setzen die gefundenen Verhältnisse und die darauf begründeten Schlussfolgerungen voraus, dass die Analyse mit aller erreichbaren Genauigkeit ausgeführt ist. Schon kleine Unrichtigkeiten in der Bestimmung der Flussmittel, welche auf die Gesamtmenge nicht von compensirendem Einflusse sind, geben der Formel einen anderen Charakter, wodurch pyrometrisch schon auffällige Differenzen völlig verwischt werden können. Um einen annähernden Anhalt in dieser Beziehung zu geben, lässt Verf. die bereits früher angeführte Doppelanalyse des Garnkirkers Thones folgen, mit der Berechnung der Formel aus jeder Einzelanalyse. In dem bei 1000 C. getrockneten Thone wurde gefunden:

<i>Probe a.</i>			
Thonerde . . . .	36,20		16,870 O <sub>2</sub>
Kieselsäure, chem. geb. . . .	39,04	} 43,80	23,360 O <sub>2</sub>
Kieselsäure, Sand . . . .	4,76		
Magnesia . . . .	0,82	0,328	} 0,945 = 2,835 O <sub>2</sub>
Kalk . . . .	0,46	0,131	
Eisenoxyd . . . .	0,90	0,180	
Alkalien . . . .	1,80	0,306	
Glühverlust . . . .	14,99		
	<u>98,97</u>		

Diese Analyse giebt die Formel  $5,95(\text{Al}_2\text{O}_3, 1,38\text{SiO}_2) + \text{RO}$  oder auf 5,95 Thonerde kommt 1 Flussmittel; 1 Theil Thonerde kommt auf 1,38 Kieselsäure, und 8,21 Kieselsäure kommen auf 1 Flussmittel. Quotient = 4,31.

	Probe b.		
Thonerde . . . . .	35,76		16,665 O <sub>2</sub>
Kieselsäure, chem. geb. . . . .	40,20	44,70	23,840 O <sub>2</sub>
Kieselsäure, Sand . . . . .	4,50		
Magnesia . . . . .	0,87	0,348	0,915 = 2,745 O <sub>2</sub>
Kalk . . . . .	0,38	0,109	
Eisenoxyd . . . . .	1,10	0,220	
Alkalien . . . . .	1,40	0,238	
Glühverlust . . . . .	15,00		
	99,21		

Diese Analyse giebt die Formel  $6,07(\text{Al}_2\text{O}_3, 1,43\text{SiO}_2) + \text{RO}$  oder auf 6,07 Thonerde kommt 1 Flussmittel; 1 Theil Thonerde kommt auf 1,43 Kieselsäure, und 8,68 Kieselsäure kommen auf 1 Flussmittel. Quotient = 4,24. Am grössten tritt die mögliche Differenz bei der Kieselsäure entgegen, geringer bei der Thonerde wie bei den Flussmitteln. Nimmt man dieses Resultat als herrschende Regel an, wofür analytische Erfahrungen sprechen, so ist es gerade ein günstiges für die maassgebenden Thonerdeverhältnisse. — Für die Formelberechnung fällt entsprechend gleichfalls die Differenz auf die Kieselsäure, wobei sich dann ein eventueller Fehler multiplicirt. Für den durch Division erhaltenen Quotienten dividiren sich auch die eventuellen Fehler, wodurch die Differenz sich mehr ausgleicht, wenigstens in dem vorliegenden Falle.

Aus der im Vorstehenden besprochenen Arbeit des Verf.'s lassen sich folgende Schlüsse ziehen: Zur Beurtheilung oder Berechnung des pyrometrischen Werthes eines Thones aus der Analyse sind zu beachten die beiden ebenso maassgebenden und zutreffenden wie ausreichenden Thonerdeverhältnisse: 1) das Verhältniss der Thonerde zu den Flussmitteln und davon unzertrennlich 2) das Verhältniss der Thonerde zu der Kieselsäure. Ist bei zwei oder mehreren Thonen bald das eine, bald das andere Verhältniss vorwiegend oder zurücktretend, so lässt sich durch eine einfache Rechnung, — durch Division des Sauerstoffquotienten der Thonerde in die Kieselsäure, in den Sauerstoffquotienten der Flussmittel in die Thonerde, — der pyrometrische Werth, ausgedrückt in einer ganz bestimmten Zahl, feststellen. Der so gefundene Quotient steigt und fällt mit der Zunahme wie Abnahme der Schwerschmelzbarkeit eines Thones und zeigt uns die unfehlbare Uebereinstimmung zwischen pyrometrischem und analytischem Resultate. Ausnahmen von diesem Gesetze finden ihre Erklärung in charakteristischen physikalischen Umständen, deren nicht zu unterschätzende Bedeutung dadurch in's rechte Licht gesetzt wird. Der bezeichnete Quotient giebt nicht allein ein Maass, sondern er bildet das eigentliche Kriterium für die Genauigkeit der Gesamtbeobachtungen, sei es, dass man dadurch ein correctes oder ein zu modificirendes Bild erlangt. Mittelst dieses Quotienten controliren sich das analytische und pyrometrische Resultat wechselweise.

C. Bischof<sup>1)</sup> (in Wiesbaden) führte eine pyrometrische Untersuchung von vier Thonsorten von Eisenberg (Herzogthum Altenburg)

1) C. Bischof, Deutsche Industriezeit. 1871 p. 333.

aus. Die Thonproben repräsentiren das durchschnittliche Vorkommen einer sehr bedeutenden dortigen Thonablagerung in Schichten von 2 bis 8 Ellen Mächtigkeit und bis selbst zu 50 Ellen Tiefe auf einem grösseren Complex. Dieselben, mit Nr. 1, 2, 3 u. 4 bezeichnet, sind nach dem Sandgehalte und der äusseren Reinheit geordnet, so dass die niedrigen Nummern die sandfreiesten und weissesten und die höheren die sandigeren und gefärbteren Varietäten bilden.

Thon Nr. 1, festere Sorte. Besteht lufttrocken aus unregelmässig eckigen Stücken, die abfärben, zart und fettig, stellenweise auch körnig sich anfühlen und sichtbar mit Quarzkörnern erfüllt sind. Die Färbung ist im Ganzen eine weisse, zerrieben mit einem Stich in's Gelblich-Graue. Eisenhaltige Stellen finden sich mitunter, feinste Glimmerblättchen häufiger. Die zarteren Stücke schneiden sich ziemlich glatt, die Schnittfläche ist kaum glänzend; der Bruch ist erdig. Der Thon haftet stark an der Zunge, zerfällt im Wasser unter singendem Zischen und giebt, damit angefeuchtet, einen klebrigen Teig. Er knirscht pulverisirt recht merklich. Die Stücke lassen sich leicht zu Pulver zerdrücken. Eine regelrecht dargestellte Durchschnitsprobe aus einigen Pfunden des fraglichen Thones giebt ein fast rein weisses Pulver, das kaum einen Stich in's Grauliche bemerken lässt. Der Thon braust nicht beim Uebergiessen mit Säure, enthält gemäss qualitativer Prüfung sehr wenig Eisen, wenig Kalk und Magnesia nur spurenweise; er schwärzt sich beim Glühen über der Lampe.

In bestimmt normirter, völliger Schmiedeeisen-Schmelzhitze ist die bezeichnete Durchschnitsprobe: ein wenig aufgebläht, aussen leicht glasirt, glänzend, innen von Poren erfüllt und schimmernd. In einem geringeren Hitzegrad schwindet der Thon nicht, sondern im Gegentheil wächst ein wenig. Verglichen mit dem unter den Normalthonen beschriebenen hervorragend reinen Rohkaolin, dem von Saarau, steht er demselben etwas nach. Letzterer verhält sich in demselben hohen Hitzegrade dichter und zeigt keine Poren. Im Ganzen jedoch ist der Abstand ein geringer. — Das Bindevermögen = 2 bis 3 (d. h. nach der vom Verf. aufgestellten Bezeichnungsweise<sup>1)</sup>: es verträgt der Thon einen 2- bis 3fachen Quarzzusatz, bis er einen gewissen Grad loser Bindung zeigt. Die Red.) Wird der in Rede stehende Thon sorgsam geschlämmt, so dass die Glimmerblättchen grösstentheils und der Sand fast völlig beim Rückstand verbleiben, so wird eine höchst zarte, nahezu rein weisse Masse erhalten, welche unfühlbar knirscht. Der dabei erhaltene Schlammrückstand, bestehend aus sehr reinem, durchsichtigem Sand (Staub- und Streusand), dessen gröbste rundliche Körnchen von der Grösse des Mohnsamens sind, beträgt 20 Volumprocente.

Der geschlämmte Thon, völliger Schmiedeeisen-Schmelzhitze ausgesetzt, verhält sich im Wesentlichen gleich dem ungeschlämmten, ist leicht glasirt, glänzend, porig; die Aufblähung ist eine geringere. Verglichen mit dem geschlämmten Normalkaolin, dem von Zettlitz, steht die Masse demselben nach. Das Bindevermögen ist 3 bis 4, d. h. es hat um einen Grad zugenommen. Der Schlammrückstand, demselben Hitzegrade unterworfen, ist

1) Jahresbericht 1861 p. 305.

verdichtet und ziemlich fest zu einem körnigen Kuchen zusammengeschmolzen. Der vorstehende, ziemlich rein weisse, kieselreiche und vorzüglich reine Thon ist seinem pyrometrischen Verhalten nach annähernd zu den Rohkaolinen zu zählen. Durch geeignetes Schlämmen, wobei 80 Proc. Thon übergehen, wird die Schwerschmelzbarkeit des fraglichen Thones nicht oder kaum erhöht. Das Bindevermögen nimmt dadurch um einen Grad zu.

Thon Nr. 2, magere Sorte. Ist im Ganzen dem vorigen Thone sehr ähnlich, mehr sandige Partien, und damit auch im Allgemeinen mehr eisenhaltige, treten auf. Eine regelrecht dargestellte Durchschnittsprobe aus mehreren Pfunden Material erscheint weiss, kaum gelblich-grau und in der Färbung unmerklich verschieden von Nr. 1, knirscht aber mehr beim Reiben in der Achatschale. Der Thon enthält gleichfalls sehr wenig Eisen (doch etwas mehr als Nr. 1), wenig Kalk und Magnesia nur spurweise.

In der völligen Schmiedeeisen-Schmelzhitze verhält sich eine bez. Durchschnittsprobe im Wesentlichen gleich wie Thon 1. Die Poren scheinen nicht so häufig zu sein und steht Nr. 2 insofern pyrometrisch ein klein wenig höher als Nr. 1. Er nähert sich dem Saaraer Rohkaolin um ein Geringes mehr als Nr. 1. Das Bindevermögen ist = nahe 3. Wird der Thon in derselben Weise geschlämmt, so wird eine sehr zarte, weisse Masse mit einem Stich in's Graue erhalten, welche ganz leise knirscht. Der dabei verbleibende Rückstand, bestehend aus einem ähnlichen, doch mehr graugefärbten und mehr körnigen Sand, beträgt 23 Volumprocente. Der geschlämmte Thon, der völligen Schmiedeeisen-Schmelzhitze ausgesetzt, erscheint merklich ungünstiger als bei Nr. 1. Die Probe zeigt einen porig-blasigen Bruch. Verglichen mit dem geschlämmten Normalkaolin steht die Masse demselben wesentlich nach. Das Bindevermögen ist = nahe 4. Der Schlammrückstand, demselben Hitzegrade ausgesetzt, ist mehr verdichtet und sind die Quarzkörner fest zusammengeklittet.

Der Thon Nr. 2, welcher ziemlich rein weiss, sandreich (mehr als Nr. 1) und recht rein ist, nähert sich also als solcher mehr dem Saaraer Rohkaolin; geschlämmt aber, wobei 77 Proc. Thon übergehen, nimmt die Schwerschmelzbarkeit des fraglichen Thones entschieden ab. Das Bindevermögen hat um einen Grad zugenommen. Das geschlämmte Material steht dem geschlämmten Normalkaolin wesentlich nach.

Thon Nr. 3. Die Stücke haben im Ganzen ein unreineres Ansehen, sind mehr körnig, mehr eisenhaltig, von gelblichen Schattirungen durchzogen und sind mitunter reichlich glimmerhaltig. Die sorgsam aus mehreren Pfunden dargestellte Durchschnittsprobe liefert ein hellgelb gefärbtes Pulver, das merklich knirscht. Der Thon enthält im Ganzen nicht viel Eisen, wenig Kalk und gleichfalls nur Spuren von Magnesia. In der völligen Schmiedeeisen-Schmelzhitze verhält sich die bez. Durchschnittsprobe etwas dichter und unveränderter als bei Thon Nr. 1 und 2. Die Probe erscheint mehr glänzend. Der Thon kommt mit dem 45procentigen Normalthon, dem von Mühlheim, fast überein. Das Bindevermögen ist = 3. Wird der Thon wie oben geschlämmt, so resultirt eine sehr zarte, hellgelbliche Masse, die leise knirscht. Der dabei erhaltene Rückstand, bestehend aus einem gleichmässig feinen,

glimmerhaltigen Sand von hellgelblichgrauer Färbung, beträgt 86,6 Proc. In Schmiedeeisen-Schmelzhitze ist er verkittet, gleich wie bei Nr. 1. Der geschlämmte Thon, der völligen Schmiedeeisen-Schmelzhitze ausgesetzt, nähert sich am meisten dem geschlämmten böhmischen Kaolin. Das Bindevermögen ist = 4. — Der Thon Nr. 3, welcher im Ganzen von gelber Färbung, sandreich, sonst ziemlich rein ist, kommt also fast dem Mühlheimer Normalthon gleich. Durch richtiges Schlämmen, wobei 68,4 Proc. Thon übergehen, ist eine gelbliche Masse zu gewinnen, die in pyrometrischer Hinsicht dem geschlämmten Normalkaolin am nächsten kommt. Das Bindevermögen ist dabei um einen Grad vermehrt.

Thon Nr. 4. Kommt in seinen physikalischen Eigenschaften mit dem vorigen Thon Nr. 3 fast völlig überein. Einzelne Stücke sind von gelblicher Eisenfärbung gänzlich durchdrungen, dagegen finden sich auch nahezu rein weisse. Die aus mehreren Pfunden bereitete Durchschnittsprobe giebt ein knirschendes Pulver von gelber Färbung, die einen Stich heller als bei Thon Nr. 3 ist. Der Thon enthält nicht viel Eisen, im Ganzen wenig Kalk und sehr wenig Magnesia.

In der völligen Schmiedeeisen-Schmelzhitze verhält sich die Durchschnittsprobe gleich dem Thon Nr. 3, dem Normalthon von Mühlheim recht ähnlich. Das Bindevermögen ist = 3 bis 4. Wird der Thon in der bezeichneten Weise geschlämmt, so ist eine sehr zarte, graulich- weisse Masse zu erzielen, die leise knirscht. Der Schlämmrückstand, bestehend aus einem graulichen Sand (Staub- und Streusand) mit gröberen durchscheinenden Körnern, beträgt 46,6 Proc. Derselbe erscheint in demselben hohen Hitze- grade gleich fest verkittet wie bei Thon Nr. 1. Der geschlämmte Thon in völliger Schmiedeeisen-Schmelzhitze verhält sich nahe gleich wie bei Thon Nr. 3, recht annähernd gleich dem geschlämmten böhmischen Kaolin. Das Bindevermögen ist = 6. Der Thon Nr. 4, welcher im Ganzen von hellgelber Färbung, recht sandreich (am meisten unter den 4 Varietäten), sonst doch ziemlich rein ist, stellt sich also fast gleich mit dem Saaraauer Rohkaolin. Durch zweckentsprechendes Schlämmen, wobei 53,4 Proc. Thon übergehen, wird eine grauliche, schon ziemlich bindende Masse erhalten, die fast dem Zettlitzer Normalkaolin gleichkommt. Das Bindevermögen hat um mehr als 2 Grad zugenommen. Der Thon ist daher für Fälle, wo ein grösseres Bindevermögen gewünscht wird, besonders beachtenswerth.

Alle vier Thone gehören ihrem pyrometrischen wie physikalischen Verhalten nach wesentlich zur selben Gattung. Schon die äusseren Eigenschaften dieses im Ganzen hinsichtlich der flussbildenden Bestandtheile hervorragend reinen, zum Theil schön weissen, kieselreichen Thones dienen zu dessen besonderer Empfehlung. Der Thon enthält durchweg höchst wenig Magnesia, wenig Kalk und Varietät 1 und 2 sind auch sehr eisenfrei und nur 3 nebst 4 (4 weniger als 3) lassen Eisen, wenn auch nicht viel, so doch in merklicher Menge, nachweisen. Aus den Thonen lassen sich, so wie sie vorkommen, Fabrikate darstellen, die bis zu einer Temperatur, welche Schmiedeeisen-Schmelzhitze schon erreicht, fast völlig unverändert sich halten, wenn auch der rationelle Fabrikant es vorziehen wird, durch Schlämmen sich im Ein-



zeihen die Produkte darzustellen, welche ihn in den Stand setzen, die geeignetste Masse für die verschiedenen Zwecke sich jedes Mal zu beschaffen. Die Kieselsäure tritt bei dem fetteren Thone (Nr. 1 und 2) als reiner Staub- und Streusand, letztere in durchsichtigen, rundlichen Körnern, dagegen bei dem mehr mageren in mehr feinem Zustand, als Staubsand auf. In der reichen Kieselsäuremenge dieses Thones liegt der Grund, warum die im Ganzen wenig bindenden Thone und die Fabrikate daraus im Feuer nicht schwinden. In seinem pyrometrischen Verhalten thut, wie schon erwähnt, der in Rede stehende Thon sich sofort durch eine grosse Schwerschmelzbarkeit vorthellhaft hervor, namentlich die mehr mageren Varietäten, und ist er den besten Rohkaolinen in feuerfester Beziehung annähernd gleich zu setzen. Wird der Thon in praktischer Weise geschlämmt, so ist aus den mehr mageren Sorten (Nr. 3 und 4) ein Schlammprodukt zu erzielen, das dem besten geschlämmten böhmischen Kaolin wenig nachsteht. Werden bekanntlich aus dem Rohkaolin als solchem, und theils durch Schlämmen, vorzügliche feuerfeste Fabrikate dargestellt, die hohen pyrotechnischen Anforderungen genügen, so ist das auch bei den vorstehenden Thonen der Fall. Aus den verschiedenen Varietäten sind dabei, je nach Wunsch oder Bedürfniss, bald mehr fette oder mehr magere, im Feuer schwindende oder gar wachsende, bald weisse, bald gefärbte Produkte, geeignet zu den verschiedenartigsten Zwecken, leicht zu gewinnen. Ausser der vielfältigen Verwendung, welche die Rohkaoline und deren Schlammprodukte überhaupt finden, ist in nächster Linie dieser in der Umgegend von Eisenberg so günstig verbreitete, im Wesentlichen in seinem Vorkommen so gleichmässige Thon namentlich zu empfehlen zur Anwendung in Eisenwerken, zum Bau von Puddel- und Schweißöfen, auch in Gussstahlfabriken und zur Darstellung von Kapseln oder Kassetten, welche einen grossen Druck im heftigen Porcellanfeuer auszuhalten haben.

C. Bischof<sup>1)</sup> führte eine pyrometrische Werthbestimmung eines bei Strehlen (in Schlesien) gefundenen Kaolins aus. H. Vohl<sup>2)</sup> analysirte eine Thonsorte von Klingenberg<sup>3)</sup>.

C. Bischof<sup>4)</sup> (in Wiesbaden) bespricht die Aufgaben der Fabrikation der Dinasteine (Dinas-Steine). Bei der ausserordentlich wichtigen und epochemachenden Rolle, welche die Dinasteine (Flintshiresteine oder Quarzziegel)<sup>5)</sup> wegen ihrer äussersten Unschmelzbarkeit an sich<sup>6)</sup>,

1) C. Bischof, Dingl. Journ. CXCIX p. 307; Tärrschmied's Notizbl. 1871 p. 160; Chemic. News 1871 Nr. 592 p. 155.

2) H. Vohl, Dingl. Journ. CXCIX p. 496; Chem. Centralbl. 1871 p. 326; Tärrschmied's Notizbl. 1871 p. 161.

3) Jahresbericht 1864 p. 326.

4) C. Bischof, Dingl. Journ. CCI p. 339; Polyt. Notizbl. 1871 p. 308; Polyt. Centralbl. 1871 p. 1555; Tärrschmied's Notizbl. 1871 p. 229; Württemberg. Gewerbebl. 1871 p. 403; Deutsche Industriezeit. 1871 p. 384; Berg- und hüttenm. Zeit. 1871 p. 340; Chemic. News 1871 Nr. 620 p. 181.

5) Jahresbericht 1862 p. 380 u 703; 1866 p. 337; 1870 p. 318.

6) Der reine krystallisirte Quarz beginnt erst in Platin-Schmelzhitze zu schmelzen. In Verbindung mit Flussmitteln in einiger Menge schmilzt er um so

namentlich in Stahlöfen, Schweissöfen, wie an den heissesten Stellen jeglicher Art Flammöfen, Glasöfen, Porcellanöfen, belgischen und schlesischen Zinköfen etc. spielen, dürfte es nicht ohne Interesse sein, die wenigen, aber sehr wesentlichen, bisher nur zum Theil wie andeutungsweise ausgesprochenen Gesichtspunkte, auf welche es zu deren rationeller Fabrikation ankommt, näher zu beleuchten und bestimmt zusammenzufassen. Als Muster, wenigstens im Gesammtzutreffen der an die Quarzziegel gestellten Anforderungen (die sich übrigens zum Theil geradezu widersprechen), stehen noch immer die besten englischen Fabrikate in erster Linie obenan. Wie bekannt, werden die englischen Dinasteine <sup>1)</sup> (1822 durch Young zuerst fabricirt) aus einem Sandstein im Neaththal in Südwales dargestellt, welcher theils als Felsen, theils als Sand vorkommt. Das hellgraue, an den Kanten durchscheinende Gestein, mit dem Bruche des krystalisirten Quarzes, wird mit Ausnahme der harten Partien zwischen gusseisernen Walzen zu einem groben Pulver zerdrückt, mit 1 Proc. Kalk und einer hinreichenden Menge Wasser gemengt, die Masse in eiserne Formen gebracht und darin auf einer eisernen Unterlage mittelst eines Stempels gepresst. Nachdem die Steine auf der bezeichneten Unterlage künstlich getrocknet worden sind, werden sie während 7 Tagen in heftiger Hitze in Kuppelöfen gebrannt und eben so lange abgekühlt. Diese Steine, welche auf dem Bruche grobe, unregelmässige, granlich-weiße Quarzstückchen, von einer hellbräunlich-gelben, feineren Masse umgeben, zeigen, wachsen im Feuer anstatt zu schwinden. Flugasche, Metalloxyde, namentlich stark basische Schlacke greifen die Quarzsteine begierig an. Raschen Temperaturwechsel vertragen dieselben, wie das auch beim Quarz der Fall ist, nicht. Beim Aufbewahren sind sie vor Nässe zu schützen.

Das Rohmaterial der englischen Dinasteine, wie es zur Verwendung kommt, enthält im Mittel zweier Analysen von zwei verschiedenen Punkten entnommenen Gesteinstücken nur 1,76 Proc. fremder Bestandtheile und dem Fabrikat daraus sind, wie die quantitativen Bestimmungen nachweisen, noch weniger von dem einen oder andern Flussmittel absichtlich oder zufällig hinzugefügt. Als leitendes erstes Princip ergiebt sich hieraus, dass die betreffenden Steine so kieselerdereich, als es nur irgend angeht, angefertigt werden. Trotzdem aber, und im Gegensatz zu dem ähnlichen deutschen, stets merklich thonhaltigen und nicht so schwer schmelzbaren Fabrikat zeigt uns das englische einen bedeutend grösseren äusseren wie inneren Zusammenhalt. Der englische Quarzstein empfiehlt sich sofort durch die grössere Festigkeit, welche derjenigen eines natürlichen Kieselconglomerats sehr nahe kommt. Diese günstige Eigenschaft, wenn auch eine mehr äussere, ist eine besonders erhebliche, da sie einen doppelten Gewinn zur Folge hat. Denn nicht allein sind solche mit festeren Kanten versehene Steine weit transportfähiger, sondern wenn sich eine grössere Dichtigkeit hinzugesellt und keine Risse, wenigstens keine durchgehenden, sich einstellen, wird dadurch eine

1) Vergl. J. Percy, Metallurgy London 1861 Vol. I. p. 236 (in der von Fr. Knapp bearbeiteten deutschen Ausgabe Bd. I p. 243).

entschieden längere Haltbarkeit im Feuer bedingt. Eine solche feste Continuität, welcher überdies das Feuer keinen Eintrag thut, ist nur zu erzielen durch eine gewisse Verschmelzung der feinen Theile unter sich wie mit den groben, wobei es aber unerlässlich ist, dass dieselbe sich bloß auf das Aller-nothwendigste beschränke, so dass an ihr die innere Masse nicht und die gröberen Stückkohen nur ganz äusserlich Theil nehmen. Es entsteht dadurch die theoretisch entgegengesetzte Aufgabe grösster Schwerschmelzbarkeit der ganzen Masse und wieder schmelzartiger Erweichung, wenn auch beschränktester, behufs der innigsten Verbindung der Theile unter sich. Von den Engländern ist anerkanntermassen dieser Widerspruch bis jetzt mit Hilfe des ausgezeichnet günstigen Rohmaterials wie der geeignetsten Fabrikationsweise: richtige Mischung zwischen Bindemittel und den groben Theilen, zweckdienliche Vorbereitung, sehr starkes Pressen etc., in der den Doppelzweck am vollkommensten erfüllenden Weise gelöst worden. Es reicht dabei nicht aus, dass das gebrannte Fabrikat eine genügende, steinähnliche Festigkeit besitze, sondern es ist höchst wünschenswerth, dass schon dem luftgetrockenen Stein ein ziemlicher Zusammenhalt gegeben werde, um ihn völlig unbeschädigt und ohne zu viel Mühe in den Ofen bringen zu können. Es ergeben sich demnach — sagt der Verf. — für eine rationelle wie zweckmässige Dinastein-Fabrikation die drei Haupterfordernisse: *a*) dass der Dinastein, getreu seiner fast unvermischten Herkunft, diese auch möglichst rein bewahre, d. h. im Wesentlichen gleich schwer schmelzbar mit reinem Quarz sei; *β*) dass der gebrannte Dinastein genügende Festigkeit, Dichtigkeit und Continuität besitze und bewahre, weil er andernfalls, selbst bei sonstiger grösster Schwerschmelzbarkeit, den Keim der Zerstörung im Feuer in sich birgt; *γ*) ist es wünschenswerth, dass der luftgetrockene Stein bereits schon so viel Zusammenhalt habe, um ihn überhaupt handhaben wie unversehrt brennen zu können. —

Von der rühmlich bekannten Thonbereitungs- und Ziegelmachine von Hertel u. Comp.<sup>1)</sup> zu Nienburg a. S. ist eine ausführliche, mit Abbildungen versehene Beschreibung erschienen, die wir auszugswise wiedergeben.

Die Fabrikation der Ziegel und anderer Thonwaaren zerfällt in folgende einzelne Operationen: 1) Gewinnung des Thones oder der Ziegelerde, 2) Bearbeitung und Zugutemachung derselben, 3) Formen der Waare (Ziegel, Röhren etc.), 4) Trocknen derselben und 5) Brennen derselben. Die Operationen ad 1 bis 3 sind seit undenklicher Zeit fast immer durch Menschenkraft vollbracht. Zunächst wurden für die Operationen ad 2 im Laufe der Zeit eine Menge einfacherer und auch complicirterer Maschinen angewendet, nun drängt die Gegenwart unwiderstehlich zur Anwendung von Maschinen auch für die Operation ad 3. Die grosse Mannigfaltigkeit der für die Operation ad 2 in Anwendung gekommenen Maschinen und Vorrichtungen erklärt sich leicht aus der unendlichen Verschiedenheit, in welcher der zu verarbei-

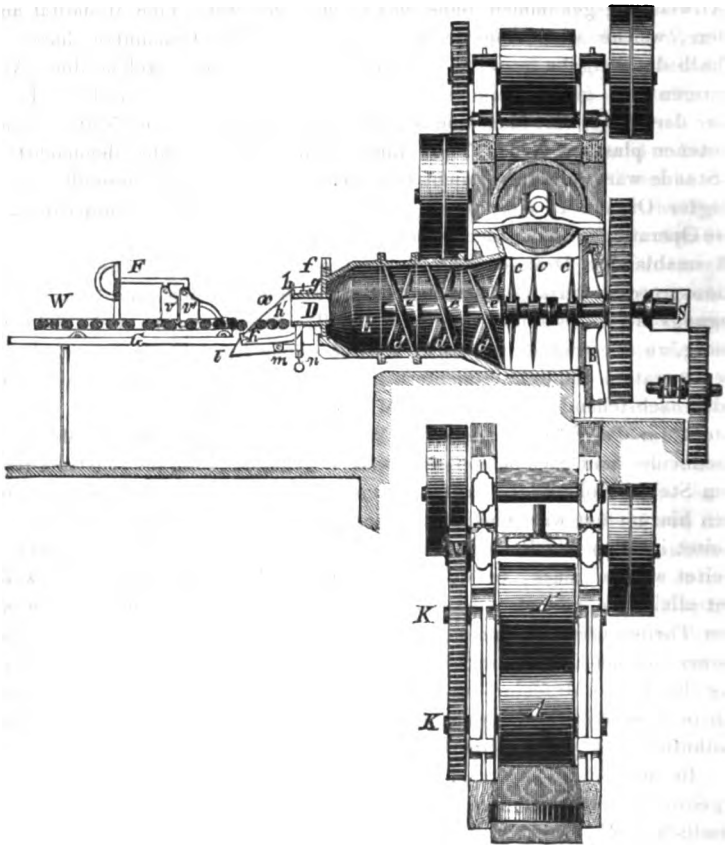
1) Hertel, Bayer. Industrie- und Gewerbebl. 1871 p. 124; Polyt. Centralbl. 745.

tende Thon in der Natur vorkommt; es finden sich noch heutigen Tages an verschiedenen Orten hierfür Räder, Walzen, Messerwellen, Schlägel, Pressen, Siebe, Schlemmapparate und Trockenapparate und noch viele andere dergleichen Einrichtungen im Gebrauch, und eben so sind aus Anlass der sehr verschiedenen Eigenschaften der rohen Thonerde für das maschinenmässige Formen der Ziegel und Thonwaaren bis jetzt fast alle Systeme der einfach wirkenden Maschinen, Hebel, Schraube, Keil, Walze, Presskolben etc. in Anwendung gekommen, ohne dass es gelungen wäre, eine Modalität aufzufinden, welche allen Anforderungen genüge. Die Genannten haben sich deshalb die Aufgabe gestellt, eine Maschine zu erfinden, welche diese Anforderungen und gleichzeitig auch die Anforderungen ad 2 erfüllte. Es kam dabei darauf an, eine Maschine zu haben, welche den von der Natur so häufig gebotenen plastisch reinen Thon unmittelbar formen könnte, demnächst aber im Stande wäre, unreinen, nicht homogenen Thon mittelst besonders ihr angefügter Organe zu einer homogenen, bildsamen Masse zu präpariren, und diese Operationen neben dem Formen gleichzeitig zu vollbringen. Das Streben und unablässige Drängen nach Vereinfachung und Abkürzung aller Fabricationsprocesse verlangte jedoch ausserdem den Versuch, der Maschine die Eingangs ad 4 erwähnte Operation des Trocknens, wenn auch nicht vollständig, zu übertragen, so doch ihr eine solche Einrichtung zu geben, dass jene Operation dadurch erleichtert und abgekürzt werde. Es ist dies Alles in der nachstehend beschriebenen Maschine vollständig gelungen. Dieselbe besteht für das Formen aus einer Messer- und Schraubenwelle, Mundstück, Abschneide- und Stempelapparat, welche genügen, um aus plastisch reinem Thon Steine, Röhren etc. zu fabriciren, sowie aus einem Walzwerk, welches jenen hinzugefügt wird und in ununterbrochenem Zusammenhange mit ihnen arbeitet in allen den Fällen, wo nicht homogene Erde für das Formen vorbereitet werden muss, endlich aus einem Heiz- und Mischapparat, welcher nicht allein die gequetschte und mechanisch aufgeschlossene Erde in allen ihren Theilen erweicht und noch inniger aufschliesst, sondern dieselbe auch in einer solchen Weise durch und durch erhitzt, dass sie nach ihrem Durchgang durch die Maschine nicht allein sehr viel schneller trocknet, sondern auch in heisser Luft viel weniger sich verzieht oder rissig wird, als dies bei gewöhnlich nicht gedämpfter Erde der Fall ist.

In den Abbildungen giebt nun Fig. 61 den Längendurchschnitt der Ziegelformmaschine mit der Ansicht des Wärmemischcylinders und des darauf befindlichen Walzwerks, Fig. 62 die Seitenansicht der ganzen Maschine mit dem Wärme- und Mischcylinder halb im Durchschnitt, Fig. 63 den Grundriss, resp. Ansicht von oben, Fig. 64 den Querdurchschnitt des Schneideapparates, Fig. 65 einen theilweisen Längenschnitt desselben, Fig. 66 u. 67 Profil von Vollsteinen, Fig. 68 Profil eines doppelten Walzwerkes, welches dem Apparat anstatt des einfachen eingeschaltet wird in solchen Fällen, wo die Ziegelerde durch Steine, Knollen, fremdartige Nieren, Mergel und dergleichen Beimengungen sehr verunreinigt ist. Der Thon (Ziegelerde) wird mit derjenigen Feuchtigkeit, welche er beim frischen Graben in der Grube oder in dem durchwinterten Haufen hat, in den Rumpf *R* gebracht, geht

zwischen den beiden Walzen *A* und *A'* durch und gelangt in der Dicke eines Riemens (etwa  $\frac{1}{4}$  Zoll stark) in den Wärme- und Mischapparat und aus diesem in den eigentlichen Ziegelmaschinenkörper. In letzteren beiden Organen wird er gehörig verarbeitet, weiter geschoben und kommt durch das Mundstück *D* Fig. 61 als ein fortlaufender Strang, welcher auf seiner Weiter-

Fig. 61.



bewegung durch einen eigenthümlichen Mechanismus mittelst Gussstahldrahtes zerschnitten wird. In der Stunde werden mit 10 bis 12 Pferdestärken auf diese Weise ca. 1000 Steine und mehr geliefert, welche gebrannt die Dimensionen 10 Zoll,  $4\frac{5}{8}$  Zoll und  $2\frac{1}{2}$  Zoll haben, in so fester Form, dass sie gleich fünf bis sechs Schichten hochkantig über einander aufgestapelt werden können. Von den Walzen liegt *A'* in festen Lagerklötzen, empfängt ihre Bewegung durch das Vorgelege *V* und überträgt sie mittelst Kuppelräder die Walze *A*. Diese ist für die verschiedenen Thonarten verstellbar.

Ihre Gleitklötze *aa* stoßen gegen Gummipuffer, welche aus mehreren Paaren  $\frac{3}{8}$  Zoll dicken Gummiplatten und  $\frac{1}{8}$  Zoll dicken Eisenplatten in abwechselnder Aufeinanderfolge bestehen, und durch Schrauben *bb* beliebig gespannt werden können. Diese Gummipuffer bewirken durch ihr anfängliches Nachgeben nicht blos ein besseres Einziehen der Thonknoten und Steine, durch

Fig. 62.

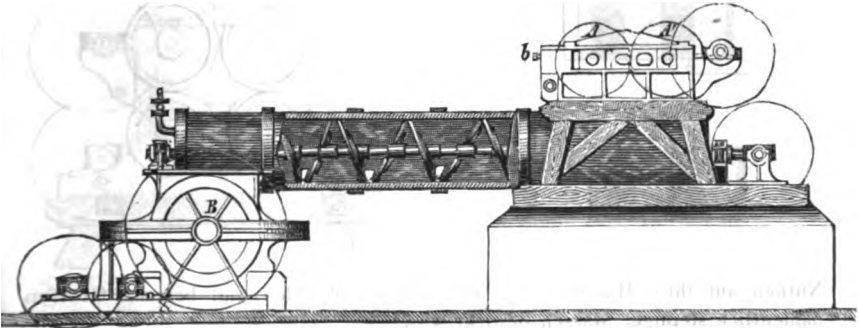


Fig. 63.

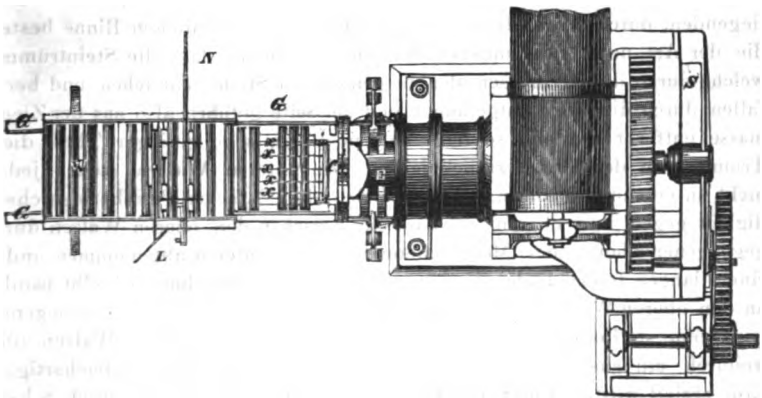


Fig. 64.

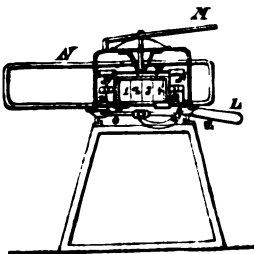
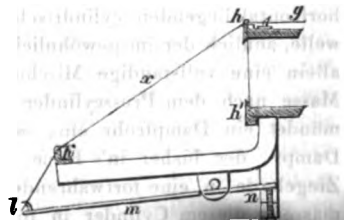


Fig. 65.



ihre dann zurückwirkende Federkraft ein Zerdrücken und Zermahlen dieser Knoten und Steine, welche letztere immer in Pulverform herunterfallen, sondern hindern auch auf's Vollständigste die Zerstörung und Verletzung des Walzwerkes. Walze A' hat ausserdem drei spiralförmig herumlaufende kleine

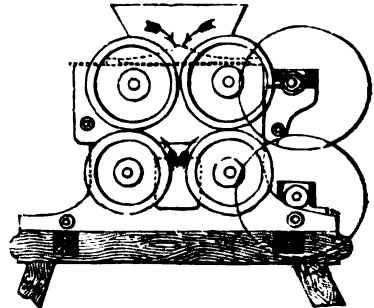
Fig. 66.



Fig. 68.



Fig. 67.



Nuthen auf ihrer Mantelfläche, wodurch ein Wenden und besseres Greifen namentlich steiniger Massen bewirkt wird.

Wird bei steiniger und knollenreicher Ziegelerde das Doppel-Walzwerk angewendet, so wird diesem ein kleiner Apparat zugefügt, der in einer schräg liegenden, durch Schüttelvorrichtung in Bewegung erhaltenen Rinne besteht, die der Art unter dem unteren Walzenpaare liegt, dass die Steintrümmer, welche durch das Zerpressen der beigemengten Steine entstehen und herabfallen, durch die Rinne aufgefangen und bei Seite geführt, also aus der Ziegelmasse entfernt werden, so dass nur noch ein sehr geringer Theil dieser Trümmer in der Masse zurückbleibt. Die unteren Walzen stehen jedoch nicht an einander, sondern arbeiten jede mit  $2\frac{1}{2}$ facher Peripheriegeschwindigkeit gegen ihre oberen, so dass ein zwischen den oberen Walzen durchgegangener Thon- oder Mergelknoten von den unteren abgenommen und zu einem langen feinen Faden ausgezogen wird. Die Ziegelmasse bleibt nämlich an den oberen Walzen kleben und geht von diesen auf die enger anliegenden ganz fein stellbaren  $2\frac{1}{2}$  Mal so schnell laufenden unteren Walzen über, wodurch ein äusserst vollkommener Aufschluss auch der ungleichartigsten Erde erzielt wird. Unter den Walzen sammelt ein Rumpf die durch Schaber abgelösten, bis auf's Feinste zerquetschten und durchkneteten Thonbänder, um sie in den Misch- und Heizcylinder zu führen. Dieser besteht aus einem horizontal liegenden cylindrischen Mantel, in dessen Axe sich eine Messerwelle, ähnlich der im gewöhnlichen Thonschneider, dreht, deren Aufgabe nicht allein eine vollständige Mischung, sondern auch ein Vorwärtsschieben der Masse nach dem Presscylinder ist. Am hinteren Ende des Mischcylinders mündet ein Dampfrohr ein, welches den von der Maschine verbrauchten Dampf, der bisher in's Freie unbenutzt abging, mit der zu verarbeitenden Ziegelerde in eine fortwährende innige Berührung bringt. Da die Ziegelmasse in diesem Cylinder in fortwährendem Umwenden, Zertheilen, Heben Senken begriffen ist, und stets neue Partikel und Atome an die Ober-

fläche der Masse treten und auf diese Weise mit dem Dampf in Berührung kommen, so giebt dieser letztere den ganzen Gehalt seiner Wärme an die Ziegelmasse ab, schliesst sie auch dadurch noch inniger auf, als dies durch die einfache mechanische Quetschung und Zerschneidung geschehen kann, und trägt dadurch wesentlich bei, die Masse plastischer zu machen. Der Durchgang derselben durch die Ziegelmaschine ist nun erleichtert, das Formen der Steine geschieht vollkommener und leichter, und nach dem Aufsetzen trocknen die Steine schneller und sind fähig in einer Temperatur bis zu  $100^{\circ}$  C. zu trocknen, ohne dass sie, was sonst der Fall sein würde, rissig werden oder sich werfen. Der Trockenprocess wird auf diese fast kostenlose Weise um ein Bedeutendes vereinfacht, und es ist die Möglichkeit gegeben, die Steine, wie sie von der Maschine kommen, wenn auch nicht alle (des über einander gethürmten Gewichts wegen), so doch zum grossen Theil unmittelbar in den Ofen zu setzen und sie hier durch die vom Brennprocess überschüssige Wärme zu trocknen und demnächst zu brennen, ohne dass sie vorher nochmals in die Hand genommen oder von der Stelle gerückt werden.

Die aus dem Misch- und Heizcylinder kommenden und in die ebenfalls horizontal liegende Ziegelmaschine gefallenen Thonbänder werden nochmals durch fünf gewöhnliche Messer rechtwinklig auf ihrer Breitseite verarbeitet, sodann durch drei schmiedeeiserne, gradflächige, in dem Profil eine halbe Ellipse bildende Doppelschaukeln *dd*, welche nach Form der Schraube schräg auf den gusseisernen Naben *e* befestigt sind, noch vorwärts gepresst und als fortlaufender, im Innern ganz vollkommener, gleichartiger Thonstrang aus dem parallelepipedischen Profil des Mundstücks *D* heraus getrieben. Die vier Messer *cc* liegen in einer Schraubenfläche, die drei Doppelschaukeln *dd* bilden eine ununterbrochene Doppelspirale, deren Neigung nach dem Mundstück *D* zu abnimmt, wodurch ein dichteres Ineinanderschieben der Thonpartikelchen erzielt wird. Die Messerwelle von Stahl geht in den Lagern des Deckels *B* und des Balkens *S*, stösst hinten mit ihrem gehärteten Stahlzapfen gegen die metallene Spurplatte und empfängt ihre Bewegung durch ein doppeltes Rädervorgelege mit loser und fester Riemscheibe von irgend einer Elementarkraft. Das Ausgangs- oder Kopfstück *E* hat auf jeder Seite eine mittelst Deckel, Bügel und Schraube leicht verschliessbare Reinigungsöffnung und trägt in seinem untern Fals das Mundstück *D*, welches oben mit zwei Klammern *f* festgemacht ist.

Der aus *D* tretende Thonstrang gleitet auf Rollen und wird durch fünf schräg eingespannte Drähte *xx* in sechs Bänder gespalten, von denen die vier mittleren 1, 2, 3, 4, die Dicke der Steine haben, während die beiden äusseren nur  $\frac{5}{8}$  Zoll dicken Streifen wieder zur Verarbeitung aufgegeben werden. Die fünf Drähte *xx* mit ihren Oesen über Haken *g* auf der oberen Seite des Mundstücks *D* gezogen, werden durch einen schmiedeeisernen Steg *h* mit genauen Einschnitten geführt, gehen schräg nach unten durch eben solche Einschnitte des Steges *k* und haften mit ihren unteren Oesen auf den Haken *l* der Stahlfedern *m*, welche durch Stellschrauben *n* die Drähte beliebig spannen können. Die Stege *h* und *h'* ziehen mit ihren Stellzähnen Furchen in den Thonstrang, in welchem die Drähte



Langseite ein wenig gebrochen sind. Je nachdem man nun gewöhnliche Mauersteine von gleicher Dicke oder Gewölbesteine mit keilförmigem Querprofil erzielen will, sind die Einschnitte in beiden Führungstegen  $k$  und  $k'$  gleich oder verschieden entfernt von einander. Fig. 66 giebt vier Steine von gleicher Dicke, Fig. 67 keilförmige Gewölbesteine. Der in sechs Bänder ohne Ende gespaltene Thonstrang gelangt auf den Wagen  $W$  — Fig. 61 und 63 — bis an die Klappe  $F$  und treibt denselben auf seiner Bahn  $G$  vorwärts. Unter dem Wagen  $W$  sitzen auf jeder Seite innerhalb der Wangen  $z$  (Fig. 64) eine Welle  $o$  und  $o'$ , jede trägt zwei festgekeilte Hebel  $p$  und  $p'$ ; hebt nun der Arbeiter den Hebel  $L$  mit der linken Hand, so drehen sich die Wellen  $o$  und  $o'$  und mit ihnen die Hebel  $p$  und  $p'$  nach innen, nähern mittelst der Gelenkstücke  $s$  und  $s'$  die vier Klemmplatten  $v$  und  $v'$  einander, indem sie auf ihren vier Führungsstangen  $yyyy$  parallel fortgleiten, und drücken die sechs Thonbänder fest an einander, so dass nun der Arbeiter während des weiteren Vorgehens des Wagens  $W$  den Rahmen  $N$  mit der rechten Hand durchziehen kann, und der an  $N$  eingespannte Draht zwischen den Platten  $v$  und  $v'$  durchgleitend die richtige Länge abschneidet, ohne die Kanten nur im Geringsten wegzubrechen, oder überhaupt zu lädiren. Nach dem Durchziehen von  $N$  wird der Hebel  $M$  niedergedrückt und die vier Firmastempel drücken sich auf der Oberkante der Steine ab; wird  $M$  losgelassen, so hebt eine Feder die Stempel wieder ab. Hebel  $L$  wird niedergedrückt, die Klemmplatten  $vv$  und  $v'v'$  entfernen sich von den abgeschnittenen Thonbändern, welche frei geworden sind und nach  $\frac{1}{4}$  Kreisdrehung der Klappe  $F$  hinten durch gehen, indem der Wagen  $W$  arretirt wird. Die so gebildeten vier Steine werden auf Transportwagen in die Trockenscheune gefahren, die beiden Seitenabfälle kommen in die Maschine zurück oder können zu Platten etc. verarbeitet werden. Die Klappe  $F$ , welche in beiden Endstellungen durch Federklinken gehalten wird, wird in ihre verticale Lage wieder eingestellt, der Wagen  $W$  gegen das Mundstück  $D$  geschoben, bis der sechsbändige Thonstrang aufs Neue an  $F$  stösst. Der Arbeiter hebt wieder den Hebel  $L$ , klemmt die sechs Thonbänder zwischen  $vv$  und  $v'v'$  zusammen und trennt mit Draht  $S$  am Rahmen  $N$  die vorgeschriebenen Längen ab, und so wiederholt sich dieselbe Operation. Durch unwesentliche Abänderung in der Stellung der Drähte, sowie durch verschiedenartige Mundstücke, ist die Maschine geeignet, alle möglichen Formen, als Voll-, Hohl-, Gesimssteine, Drainröhren etc., zu liefern.

Die Vortheile, welche der Fabrikation durch Benutzung der Hertelschen Maschine erwachsen, bestehen im Wesentlichen in Folgendem:

1) Die Maschine bearbeitet jede Art von Thon, sie mag rein oder unrein, fett oder mager sein, vorausgesetzt, dass sie nicht zu trocken (in welchem Falle sie durch Besprengen oder Begiessen angefeuchtet werden müsste) oder zu nass ist (in welchem Falle ihr trockene Erde, Sand, Asche und dergleichen mehr in Staubform zugesetzt werden muss); sie bearbeitet die Thonerde jedoch innerhalb solcher Feuchtigkeitsgrenzen, wie sie bei keiner anderen uns bekannten Maschine zulässig sind, und zwar zu einer gleichförmigen, homogenen, bildsamen Masse, sie ist in allen uns bis jetzt vorge-

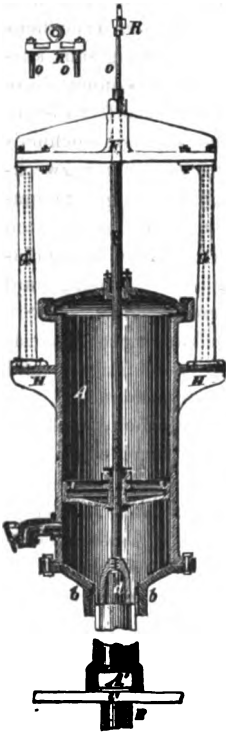
kommenen Fällen zulässig und anwendbar. 2) Die mechanisch aufgeschlossene, gequetschte, zerrissene und zerschrotene Ziegelerde gewinnt durch die Einwirkung der Hitze und der Dämpfe an Bildsamkeit, auch ihre feineren Bestandtheile werden aufgeschlossen, ähnlich, wie dies bei überwinterter Erde der Fall ist, die schädliche Beimengung vieler Substanzen wie der Mergelknoten wird zum Theil neutralisirt, und es wird durch die Anwendung der doppelten Walzen ein Theil des entstehenden Steinmehls und Steinschrots unmittelbar aus der Masse entfernt. 3) Die von der heissen Thonmasse geformten Steine trocknen sofort beim Austreten aus der Form in sichtbarer Weise ab, sind dem Verziehen, Reissen und Spalten in Folge des Trocknens nicht ausgesetzt, und können nach Verlauf einer verhältnissmässig sehr kurzen Zeit belastet, also über einander aufgestapelt werden, es können diese Steine sofort in die Brennöfen gesetzt und daselbst durch Feuerluft vollständig ausgetrocknet, auch darauf gebrannt werden, ohne dass sie nochmals umgesetzt werden müssen. 4) Die neue Maschine führt also durch zweckentsprechende Apparate in ununterbrochener Reihenfolge diejenigen Operationen aus, welche geeignet sind, den rohen Thon zu einem fertigen, guten Steine zu formen, und die bisher viel Raum und sehr verschiedene Manipulationen erfordernden Operationen der Thonzubereitung, der Formung und Trocknung reducirt sich auf ein Minimum des Raumes und der Zeit. 5) Sie gewährt dadurch dem Betriebe den Charakter des Fabrikmässigen, Geordneten. 6) Die Maschine bedarf nur einer allgemeinen Beaufsichtigung und der Handarbeit nur beim Aufgeben des Thones, beim Abschneiden und Absetzen der Steine, sie erspart daher Arbeitskräfte und arbeitet billiger und — wie dies bei Maschinen überhaupt der Fall — zuverlässiger und besser als bei Handformerei. 7) Sie macht die Latten- und Bretterausrüstung der Trockenräume, wie sie die Handstreicherei erfordert, unnötig, ja sie erfordert überhaupt nur viel geringere Trockenräume, als dies bei Handstreicherei der Fall ist, und da gerade die Beschaffung dieser Räume und namentlich ihre Ausrüstung so kostspielig ist, dass dafür reichlich der Maschinenbetrieb mit allen Nebenvorrichtungen beschafft werden kann, so gewährt sie auch eine Ersparniss an den Anschaffungs- und Einrichtungskosten einer Ziegelei. 8) Da man besonders profilirte Mundstücke sehr leicht in den Apparat einsetzen, die schneidenden Drähte leicht verstellen und lockernde oder färbende Massen sehr leicht der Thonerde beim Aufgeben auf die Walzen in Staub-, Teig- oder Schlemmform hinzufügen kann, so können poröse und Hohlsteine, Gewölbe- und Keilsteine, Gesims- und Formsteine, Drainröhren, sowie in der Masse gefärbte und andere dergleichen bei der Handformerei sehr kostspielige Steine auf der Maschine ebenso wohlfeil fabricirt werden als gewöhnliche Mauerziegel.

H. W. Hammond<sup>1)</sup> (zu Manchester) hat Patent auf eine Drainröhrenpresse genommen. Die Abbildungen geben in Fig. 69 einen Durchschnitt der Röhrenpresse; Fig. 70 zeigt einen Hilfsapparat ebenfalls

1) H. W. Hammond, *Mechanic's Magazine* 1871 March p. 171; *Polyt. Centralbl.* 1871 p. 744.

im Durchschnitte. *A* ist der Cylinder, an dessen unteres Ende die Pressformen *b* angesetzt werden, innerhalb deren der Kern *d* zum Formen hohler Artikel durch das eine Ende der Stange *E* gehalten wird, welche der Länge nach mitten durch den Cylinder hindurch geht, während ihr anderes Ende in einem Querbalken *F* befestigt ist, welcher von zwei am Arme *H* des Cylinders angebolzten Säulen *G* getragen wird. In den Cylinder *A* ist ein Kolben *I* eingepasst, dessen Packung so angeordnet ist, dass

Fig. 69.



sie durch die Flüssigkeit, welche zum Betriebe der Presse über den Kolben einströmen gelassen wird, an die Cylinderwandung dicht angedrückt wird. Der Kolben *I* gleitet auf der Kernstange *E*, und ist behufs dichten Abschlusses mit einer dieselbe umfassenden Stopfbüchse versehen. Auf dem oberen Theile des Cylinders ist ein Deckel *K* angebracht, welcher durch theilweise Drehung im Kreise sich leicht befestigen lässt, indem dabei die Vorsprünge am Deckel unter entsprechende Vorsprünge *M* des Cylinderrandes fassen (Bayonet-Schluss); die Innenseite des Deckels ist mit einer elastischen Packung versehen, welche durch den Druck der Pressflüssigkeit zur Erzielung eines dichten Schlusses an den Rand des Cylinders *A* angedrückt wird. Die Kernstange *E* geht durch diesen Deckel ebenfalls mittelst einer Stopfbüchse hindurch. An dem Kolben *I* sind noch zwei Stangen *O* (in Fig. 69 ist nur die eine sichtbar) befestigt, deren jede durch eine Stopfbüchse am Cylinderdeckel *K* geht, während ihre äusseren Enden durch ein kurzes Querhaupt *R* (Fig. 69) mit einander verbunden sind. An dem unteren Theile des Cylinders *A* ist noch ein Hahn oder Ventil S angebracht, um das Wasser oder die sonstige Pressflüssigkeit nach dem Niedergange des Kolbens abzulassen, und der Luft beim Aufziehen des Kolbens Zugang zu verstatten. Beim Betriebe der Maschine wird der Cylinderdeckel *K* losgemacht, und der Kolben *I* mittelst eines am Ringe

des Querhauptes *R* befestigten Seiles empor gezogen, wobei er den Deckel *K* mit sich empor nimmt. Nun wird der Cylinder *A* mit Thon gefüllt, der Kolben *I* und der Deckel *K* herabgelassen und der letztere sammt seinem Liderungskranze befestigt, und dann die Pressflüssigkeit durch eine (nicht angegebene) Oeffnung im oberen Theile des Cylinders zugelassen, und dadurch das plastische Material aus den Formöffnungen *b* heraus gepresst. Sollen die Drainröhren oder andere Artikel mit Muffen an den Enden versehen sein, so wird der in Fig. 70 dargestellte Apparat zu Hülfe genommen. Derselbe wirkt in folgender Art: *B* ist der Kolben einer hydraulischen Presse, an welchem oben eine Platte *C* befestigt ist, auf deren mittlerer Erhöhung u

sich Formstücke oder Kerne  $A'$  in fester Stellung anbringen lassen. Sobald nun der Thon an der Mündung  $b$  erscheint, wird der Kolben  $B$  aufwärts bewegt, bis das Kernstück  $A'$  mit demselben in Berührung kommt. Die Platte  $C$  verschliesst hierbei die Oeffnung  $b$ . Die Platte  $C$  mit dem Kerne  $A'$  wird wieder niedergelassen, um die Röhre austreten zu lassen. Die geschilderte Manipulation wiederholt sich nach dem Abschneiden der fertigen Röhre.

F. Steinmann<sup>1)</sup> (in Dresden) construirte einen continuirlichen Brennofen für Thonwaaren mit Gasfeuerung<sup>2)</sup>. Eine langjährige Praxis in Gasfeuerungs-Anlagen liess den Verf. trotz der verschiedenen Systeme, welche genau zu kennen und anzuwenden ihm vergönnt war, überall noch eine Lücke empfindlich wahrnehmen, nämlich die, Ziegel, Cement, Thonwaaren u. s. f. mit entschiedenem Vortheile gegenüber der directen Feuerung (und zwar continuirlichen Betrieb vorausgesetzt) bei Gasfeuer zu brennen. Mit der directen Gasfeuerung waren, abgesehen davon, dass damit ein continuirlicher Betrieb bisher nicht erzielt worden ist, bei den häufigen Unterbrechungen durch Beschickung und Entleerung des Brennraumes, sowie bei den mangelhaften Einrichtungen für Vorheizung der Verbrennungsluft, nie die Temperaturen zu erreichen, welche zum Brennen von Cement, Chamotte etc. unbedingt erforderlich sind. Dazu kam der Uebelstand des jedesmaligen Vorfeuerns, um das Gas zur permanenten Entzündung zu bringen, womit nicht allein Zeit-, sondern auch ein oft nicht geringer Brennmaterialaufwand verknüpft war. Die regenerative Gasfeuerung ist wol zur Erzeugung der höheren Hitzegrade für genannte Zwecke geeignet; sie ist aber von den zuletzt genannten Uebelständen auch nicht befreit und leidet zudem an einer Complicirtheit der Ofenconstruction, welche, wenigstens für Brennöfen, nie opportun ist.

Nach mehrfachen Versuchen und zahlreichen Beobachtungen ist es dem Verf. gelungen, einen Ofen zu construiren, welcher alle die genannten Uebelstände und Nachtheile ausschliesst, bei welchem also zunächst continuirlicher Betrieb und Erzielung der höheren Hitzegrade geboten ist. Durch die Anwendung der Gasfeuerung ist man bekanntlich ausserdem in Stand gesetzt, mittelst der geeigneten Generatoren jedes beliebige Brennmaterial, mit alleiniger Ausnahme backender Steinkohle, zu verwerten. Die hierdurch erzielten Vortheile gegenüber der directen Feuerung sind aber bereits weithin bekannte Thatsachen. Ausgiebige Rauchverzehrung, dadurch reine Flamme, leicht und exact regulirbar, und bedeutende Brennmaterialersparniss, welche Brennmaterial gegen Brennmaterial gleicher Gattung und Qualität, bei richtiger Behandlung immer eine Höhe von 50 Proc. erreicht, sind in vielen Industrie- und Hüttenzweigen constatirt. Die Zeichnung des von dem Verf. construirten Ofens stellt in Fig. 70 den Gesamtgrundriss in den Schnitten  $CD$ ,  $EF$ ,  $GH$ , resp. Ansicht, sowie in Fig. 71 den Verticalschnitt  $AB$  dar. Der Ofen besteht aus den vier Brennkammern  $A$ ,  $B$ ,  $C$ ,  $D$ , dem Schornstein  $F$  und den Generatoren in der Richtung von  $F$  und  $G$ , so dass also einer

1) Jahresbericht 1870 p. 281 u. 327.

2) F. Steinmann, Dingl. Journ. CC p. 457; Polyt. Centralbl. 1871 p. 1024  
Wagner, Jahresber. XVII.

derselben in der Richtung *F* mit *A* und *B*, der andere in der Richtung *G* mit *C* und *D* für sich allein communicirt. Ferner sind *gg* die Gascanäle, *ff* die Verbrennungsluftrohren, *dd* die Rauchcanäle mit den Zulässen *ee*..., *aa* der

Fig. 70.

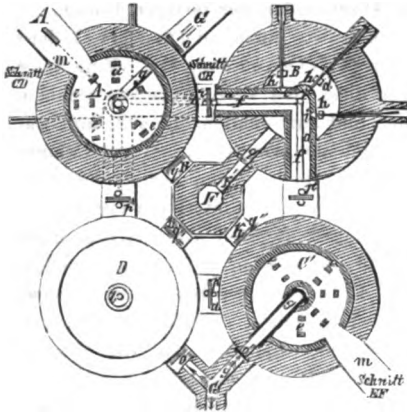
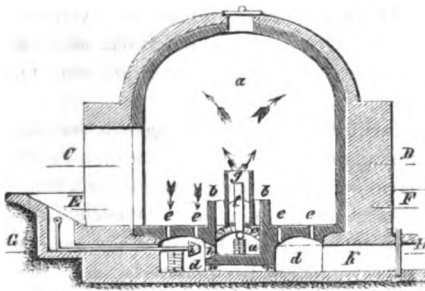


Fig. 71.



durch die daselbst befindlichen Schlitzte *cc* — und geht aus der auch bereits mit Waare beschickten Kammer wiederum durch *ee*..., *dd* und *k* endlich in den Schornstein. Es ist erwiesen, dass die Flamme an Intensität mit der steigenden Erhitzung des Luftrohrs *ff* zunimmt. Das Ende des Brandes in *A* ist durch angebrachte Schaulöcher leicht zu beobachten. Der Hauptcanal *aa* ist übrigens, so weit er die Brennkammern berührt, mit Durchlässen *rr* (Fig. 71) unter der Sohle versehen, wodurch eine allseitige Verbindung im Rauch- oder Sammelcanale *dd* hergestellt wird. Ist also der Brand in der Kammer *A* beendet, so ist die Kammer *B* und deren zugehöriges Luftrohr bereits so weit vorgeheizt, dass man das Gas zulassen kann. Die Schieber *o*, *p* und *q*<sup>1</sup> werden demzufolge geschlossen, hingegen *o*<sup>1</sup>, *p*<sup>1</sup> und *q*<sup>1</sup> geöffnet, ebenso die Kapseln *iii* in *B*, während jene in Kammer *C* zu schliessen sind, nachdem letztere mit Waare brennfertig beschickt wurde. Der Kreis-

gemeinschaftliche Verbindungs-kanal für sämtliche vier Brennkammern, *cc* dessen respective Mündungen in letztere, *hh* die Communicationen nach dem Hauptkanale *aa*, *ii* die Verschlusskapseln zu *hh*, *kk* die Schornsteincanäle, *l* Kühlverschluss, *m* Beschickungseinfahrt.

Die Betriebsmanipulation ist, vorausgesetzt, dass die ganze Anlage frisch dem Betriebe übergeben werden soll, folgende: *A* ist mit Waare beschickt, und es wird, nachdem die Einfahrt *m* zugesetzt ist, mittelst eines kleinen, in die Verblendung eingebrachten Rostes vorgefeuert, den man natürlich wieder entfernt, sobald die innere Brennkammer dunkelroth zu scheinen beginnt. Hierauf öffnet man den Gasschieber *o* und das entsprechende Luftrohr, welches an der Saugöffnung sonst durch eine Kapsel verschlossen ist; die sich nun mehr und mehr entwickelnde Flamme passirt *ee*..., theilweise *bb*, *hh*, tritt durch den Canal *aa*, resp. dessen geöffneten Schieber *p* nach Kammer *B* über — nämlich

lauf der Flamme beginnt hierauf, wie oben beschrieben; unterdessen wird aber die Kammer *A* ausgeleert und die Kammer *D* beschickt. Der ganze Betrieb ist sonach ein vollkommen tactmässiger, und die abziehende Flamme dient fortwährend einem doppelten Zwecke: einestheils der Regeneration der sich neu bildenden Flamme durch die continuirlich sich steigende Erhitzung der Verbrennungsluft und anderentheils der gleichzeitigen Vorheizung der nächstfolgenden Brennkammer sammt zugehörigem Luftrohre, was für die sofortige und energische Flammenbildung von besonderer Wichtigkeit ist. Es ist mithin hier bei einem continuirlichen Betriebe zugleich die vollständige Ausnutzung des Heizeffectes geboten, und es kann noch der Raum über den Kammern durch deren strahlende Wärme bequem zu Trockenräumen eingerichtet werden.

Neue Thonbearbeitungsmaschinen (Drehscheibe, Presse für ornamentale Ziegel) hat W. Boulton<sup>1)</sup> (in Burslem) construiert, eine neue Ziegelmaschine J. D. Pirsold<sup>2)</sup> (in Rugby in England).

H. Hlasiwetz<sup>3)</sup> hat im Oesterreichischen Museum einen Vortrag über die Chemie der Thonwaaren gehalten, welcher des Neuen und für den Keramiker Beachtenswerthen ausserordentlich viel enthält. Leider ist er zum Auszug nicht geeignet.

Zur Unschädlichmachung des Kalkes im Ziegelthon empfiehlt A. Hirschberg<sup>4)</sup> (in Sondershausen) Borax. Kalkhaltiger Ziegelthon hat den Nachtheil, dass er nach dem Brennen Wasser anzieht, mit welchem sich der Kalk löscht, wodurch die Ziegelsteine ihren Zusammenhang verlieren<sup>5)</sup>. Hirschberg hat durch Versuche festgestellt, dass frisch gebrannter Kalk, mit einer kalten gesättigten Boraxlösung getränkt, seine Härte unverändert beibehält, ohne zu zerfallen. Kalkhaltiger Thon, mit solcher Boraxlösung zu einer plastischen Masse gerührt, gab nach dem Brennen Ziegel, welche dem Einflusse der Witterungsverhältnisse widerstanden.

G. Feichtinger<sup>6)</sup> bespricht einen Malgrund für Stereochromie<sup>7)</sup>. Bekanntlich ist sowol für die Herstellung, als auch für die Haltbarkeit von stereochromischen Bildern ein geeigneter Malgrund von wesentlichem Einfluss; es wird von demselben verlangt, dass er eine durch und durch gleiche steinartige Festigkeit besitzt, ferner, dass er mit der Mauer innig und gleichsam unzertrennbar verbunden ist, sowie dass er gut und überall gleichmässig einsaugt. Zu den ersten grösseren stereochromischen Bil-

1) W. Boulton, Engineer 1871 May p. 319; Dingl. Journ. CCI p. 21.

2) Pirsold, Mechan. Magazine 1871 Juny p. 406; Zeitschrift des österreich. Ing.- u. Arch.-Vereins 1871 p. 252; Dingl. Journ. CCII p. 226.

3) H. Hlasiwetz, Keramik IX Nr. 25; Türschmidt's Notizbl. 1871 p. 263.

4) A. Hirschberg, Archiv. der Pharm. CXCVI p. 196; Chem. Centralbl. 1871 p. 512; Deutsche Industriezeit. 1871 p. 428.

5) Jahresbericht 1862 p. 365 u. 367.

6) G. Feichtinger, Industrie- u. Gewerbebl. 1871 p. 152; Dingl. Journ. CCI p. 541; Polytechn. Centralbl. 1871 p. 1231; Chem. Centralbl. 1871 p. 685; Polytechn. Notizbl. 1871 p. 241; Deutsche Industriezeit. 1871 p. 295.

7) Vergl. Jahresbericht 1855 p. 92; 1856 p. 91; 1859 p. 209; 1861 p. 25

dera wendete man einen zuerst ausgetrockneten Kalkgrund an, welcher ähnlich wie der Grund zu Frescogemälden hergestellt wurde, dem man aber das dünne Kalkhäutchen, welches die Frescofarben incrustirt und bindet, durch Abreiben genommen und durch Imprägnirung mit Wasserglaslösung wieder eine bemerkenswerthe Festigkeit gegeben hatte. Auf solchen Grund wurden z. B. die grossen Wandgemälde im Treppenhaus des neuen Museum in Berlin stereochromisch ausgeführt. Später wurde von dem Entdecker der Stereochromie, N. v. Fuchs, ein Wasserglasmörtel als Malgrund in Vorschlag gebracht, welcher auch bei mehreren stereochromischen Bildern zur Anwendung kam. Dieser Wasserglasmörtel wurde dadurch dargestellt, dass man pulverisirten Marmor oder Dolomit (von denen das feinste Pulver mittelst eines feinen Siebes entfernt wurde) oder Quarzsand mit etwas an der Luft zerfallenem Kalk und mit Wasserglaslösung zu einer Masse von gewöhnlicher Mörtelconsistenz anmachte, diesen auf die zu malende Fläche 1 Linie dick auftrug und nach einigen Tagen, nachdem er gut ausgetrocknet war, noch mit Wasserglaslösung, welche mit gleichen Theilen Wasser verdünnt war, gehörig imprägnirte. Bei Anwendung der beiden beschriebenen Malgründe kam es vor, dass oft zu viel Wasserglas verwendet oder dass dasselbe ungleich auf der Wandfläche vertheilt wurde, so dass der ganze Malgrund oder einige Stellen desselben wenig oder gar nicht mehr einsaugten, wodurch das Malen sehr erschwert war. Um diesen Uebelstand zu vermeiden, wurde von M. v. Pettenkofer ein Malgrund aus Cement und Sand ohne Zusatz von Wasserglas, von welchem nach eingetretener Erhärtung nur das incrustirende Kalkhäutchen entfernt wird, vorgeschlagen und auch bei Ausführung mehrerer grösserer stereochromischen Wandgemälde angewendet. Der Cementgrund erlangt eine viel grössere durch und durch gehende Festigkeit als der Frescogrund und der Wasserglasmörtel; ebenso besitzt er auch eine viel grössere Saugkraft für Flüssigkeiten, wodurch also das Malen und das Fixiren der Bilder wesentlich erleichtert wird; auch sprechen die bisher gemachten Erfahrungen für eine grosse Dauerhaftigkeit des Cementgrundes. Der einzige Einwand, welcher gegen den Cementgrund von den Künstlern vorgebracht wird, ist, dass derselbe nicht weiss ist, wodurch für sie das Malen, da sie an den weissen Frescogrund gewöhnt sind, erschwert wird, und ferner, dass die auf Cementgrund gemalten Bilder etwas matt und kraftlos erscheinen. Historienmaler Julius Schweizer (1868 in München gestorben) suchte diese Einwände zu beseitigen, indem er Versuche anstellte, einen weissen Malgrund herzustellen, der allen Anforderungen entspricht. Dies gelang ihm auch und es wurde ihm für die Anwendung desselben 1866 in Bayern ein Patent verliehen. Der Schweizer'sche Malgrund besteht aus kohlensaurem Kalk, Cement und Quarzsand, vermisch mit einer Kaliwasserglaslösung; von letzterer wird soviel zugesetzt, dass die Masse mit einem Pinsel aufgetragen werden kann, und zwar muss von der Wasserglaslösung um so mehr zugesetzt werden, je poröser der Untergrund ist. Der kohlensaure Kalk kann entweder als Kreide oder als Marmorpulver verwendet werden, der Quarzsand muss rein, gewaschen und wo möglich gleichkörnig benützt werden; bei Bildern, welche in der Nähe angesehen werden, muss ein feinerer Sand zur Ver-

wendung kommen, während bei Bildern, welche in einiger Entfernung zur Anschauung kommen, das Korn des Quarzsandes etwas grösser sein darf. Die Menge des kohlensauren Kalkes und Quarzsandes zusammen soll das 3- bis 4fache vom Volumen des Cements betragen, weil sonst, da der Cement sich mit Wasserglas umsetzt und sich zusammenzieht, leicht Sprünge im Malgrund entstehen. Als Wasserglas darf sowol beim Anrühren des Malgrundes, wie auch beim Fixiren des fertigen Bildes, nur Kaliwasserglas verwendet werden, niemals das Natron- oder Doppelwasserglas, weil bei allen stereochromischen Bildern, wo Natron- oder Doppelwasserglas in Anwendung kommt, sich nach dem Austrocknen Auswitterungen von kohlensaurem Natron bilden, wodurch das Bild trübe wird. Diese Auswitterung schadet allerdings dem Gemälde nicht im mindesten, und kann leicht mittelst eines nassen Schwammes wieder entfernt werden, aber der Laie wird dadurch sehr leicht gegen die Bilder, überhaupt gegen die stereochromische Malart eingenommen, indem er glaubt, es habe hierdurch das Bild Schaden gelitten. Da das Wasserglas sich mit dem im Cement enthaltenen freien Kalk schnell umsetzt, und in Folge dessen auch das Gemisch von kohlensaurem Kalk, Quarz und Cement mit Wasserglaslösung angerührt schnell erstarrt, können nur immer kleine Quantitäten des Malgrundes angemacht werden, welche dann auf den Mörtelgrund schnell aufgetragen werden müssen, es darf auch die Wasserglaslösung nicht zu concentrirt verwendet werden (am besten gleiche Theile Wasserglaslösung), weil sonst keine so innige Verbindung des Malgrundes mit dem darunter liegenden Mörtelgrund erzielt wird, was für die Haltbarkeit des Grundes von grossem Einflusse ist.

Der Schweizer'sche Malgrund kann auf gewöhnlichem Mörtel- oder auf Cementgrund aufgetragen werden, nur muss derselbe um so mehr Wasserglaslösung zugesetzt erhalten, je poröser dieser Grund ist. Derselbe wurde bereits bei Ausführung mehrerer grösserer stereochromischen Bilder angewendet, z. B. an Bildern an der Aussenseite am Athenäum in München, an einem Bilde an der Aussenseite der Pfarrkirche in Wasserburg (von Schweizer selbst stereochromisch gemalt), in Karlsruhe bei mehreren Bildern in dem Jagd-Pavillon des Grossherzogs von Baden u. s. w. und das allgemeine Urtheil geht dahin, dass derselbe vollkommen allen Anforderungen entspricht. Schweizer glaubte, dass sein Malgrund sich auch zum Ueberziehen von Eisen- oder Zinkblech eignen dürfte, aber die Versuche, die in München hierüber gemacht wurden, hatten keinen günstigen Erfolg. Es wurde z. B. an einer Thurmuhre das Zifferblatt von Zinkblech mit dem Malgrunde überzogen und die Ziffern darüber gemalt; ebenso wurden auf diese Weise Strassenschilder von Eisenblech hergestellt, aber nach einigen Jahren blätterte der Malgrund entweder ganz oder stellenweise ab, was wol darin seinen Grund hat, dass zwischen dem Malgrund und dem Metallblech keine so innige Verbindung hergestellt werden kann, wie zwischen einem Mörtelgrund, welcher porös ist, und dem Malgrund; ferner ist die Ausdehnung bei Erwärmung und die Zusammenziehung beim Erkalten verschieden beim Metallbleche und dem Malgrunde. Sehr bewährt hat sich aber die Anwendung des Schweizer'schen Malgrundes auf gebranntem Thon, weil derselbe



ebenfalls porös ist, es können auf diese Weise stereochromische Gemälde auf gebrannte Thonplatten hergestellt werden, oder es können Oefen von gebranntem Thon stereochromisch gemalt werden, da die beim Malen zur Verwendung kommenden Farben sowie der Malgrund der Hitze vollkommen widerstehen. Auch für eine weitere interessante Anwendung eignet sich das Gemisch aus kohlen saurem Kalk, Quarz, Cement und Wasserglaslösung, das ist zu Gussarbeiten für Ornamente, Figuren u. s. w. Die Anwendung dieser Masse ist wie beim Gypsgiessen, nur muss dieselbe schnell in die Formen gebracht werden, indem, wie schon erwähnt, die Masse rasch erstarrt. Die damit hergestellten Gegenstände erlangen eine sehr bedeutende Festigkeit und haben vor den Gypsabgüssen den Vorzug voraus, dass sie den Einflüssen der Atmosphäre, des Regens u. s. w. vollkommen widerstehen.

Im vorigen Jahresbericht <sup>1)</sup> wurde hervorgehoben, dass F. Ransome (in London) künstliche Steine in der Weise herstellt, dass er Sand theilweise mit einem kleinen Zusatz von gemahlenem kohlen saurem Kalk, mit kiesel saurem Natron (Wasserglaslösung) und diese Masse dann mit Chlorcalciumlösung behandelt, wobei einerseits kiesel saurer Kalk und andererseits Chlornatrium entsteht. Der kiesel saure Kalk dient zur Verbindung der Sandtheile zu einer harten, widerstandsfähigen Masse, während das Chlornatrium ausgewaschen wird. Dieses Auswaschen ist nun als ein Nachtheil des Verfahrens, namentlich bei Herstellung grosser Blöcke, anzusehen, da es bei sorgfältiger Ausführung viel Zeit erfordert, während bei nachlässiger Auswaschung leicht Ausblühungen von Chlornatrium entstehen, welche das Aussehen des Steines, wenn nicht dessen Festigkeit und Dauerhaftigkeit beeinträchtigen. (Auf H. Bessemer's Rath hat man neuerdings das Auswaschen durch den Luftdruck unter Herstellung eines luftverdünnten Raumes zu beschleunigen gesucht.) In Folge dessen hat sich nun Ransome <sup>2)</sup> bemüht, das Auswaschen überflüssig zu machen, und ist so zu folgendem Verfahren gelangt. Aus einem Gemisch von gewöhnlichem Sand, Portlandcement, gemahlenem kiesel saurem Kalk und etwas Kieselerde, die in Aetznatron bei gewöhnlicher Temperatur löslich ist, stellt er mit Natronwasserglas eine Masse dar, die genügend lange plastisch bleibt, um leicht beliebige Formen auszufüllen, allmählig aber hart wird und in einen harten Stein übergeht, welcher der Hitze und Kälte widersteht, gegen Feuchtigkeit vollständig undurchdringlich ist und nach den bisherigen Erfahrungen mit der Zeit immer mehr an Härte zunimmt. Die hierbei stattfindenden chemischen Reaktionen erklärt Ransome in folgender Weise. Wird der Portlandcement, der aus kiesel saurer Thonerde und Kalk besteht, mit Natronwasserglas zusammengebracht, so zersetzt sich letzteres der Art, dass seine Kieselsäure mit dem Kalk des Portlandcements kiesel sauren Kalk giebt, während Aetznatron frei wird. Letzteres

1) Jahresbericht 1870 p. 367.

2) F. Ransome, Engineering 1871 Jan. p. 31; Dingl. Journ. CXCIX p. 409; Deutsche Industriezeit. 1871 p. 74; Polyt. Centralbl. 1871 p. 595; Türschmid's Notizbl. 1871 p. 173; Chem. Centralbl. 1871 p. 336; Berg- und hüttenm. Zeit. 1871 p. 247.

verbindet sich aber sofort wieder mit der löslichen Kieselerde, die einen Bestandtheil der Masse bildet, und giebt so wieder kieselsaures Natron, das wieder durch den Kalk des Portlandcement zersetzt wird etc. Würde bei jeder Zersetzung des kieselsauren Natron die gesammte Menge Aetznatron frei, so würde der beschriebene Process so lange vor sich gehen, als lösliche Kieselsäure vorhanden ist, mit der sich das Aetznatron verbinden kann, oder bis kein unverbundener Kalk mehr vorhanden ist, um das kieselsaure Natron zu zersetzen. In Wirklichkeit aber scheint nicht das ganze Aetznatron jedes Mal wieder frei zu werden, vielmehr scheint ein Kalknatronsilicat zu entstehen, von dem eine kleine Menge bei jeder Zersetzung zurückbleibt. In Folge dessen wird allmähig die ganze Menge Aetznatron gebunden. Mittelst dieses Verfahrens stellt Ransome marmorartige Steine und durch Zusatz von Quarzstückchen und etwas Eisenoxyd granitartige her, die sich sehr gut poliren lassen, während sie vor den natürlichen den Vorzug haben, dass sie sich leicht in jede beliebige Form bringen lassen.

### C. Kalk, Gyps, Cement und Mörtel.

E. Reichardt<sup>1)</sup> (in Jena) untersuchte einen in der Nähe von Jena zur Cementbereitung verwendeten Kalkstein. Derselbe hat graue Farbe, thonigen Geruch und zeigt einige Reste versteinelter Fischzähne, sowie eingesprenkten Schwefelkies. Er besteht aus

CaO, CO <sub>2</sub> . . .	49,84	in HCl löslich.
MgO, CO <sub>2</sub> . . .	26,96	
CaO, SO <sub>3</sub> . . .	0,34	
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . .	3,83	
FeO . . .	4,17	
MnO . . .	0,22	
NaO . . .	0,40	
KO . . .	0,35	in HCl unlöslich.
SiO <sub>3</sub> . . .	2,96	
KO, SiO <sub>3</sub> . . .	0,26	
NaO, SiO <sub>3</sub> . . .	0,47	
MgO, SiO <sub>3</sub> . . .	0,46	
CaO, SiO <sub>3</sub> . . .	2,01	
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , SiO <sub>3</sub> . . .	0,95	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , SiO <sub>3</sub> . . .	3,04	
Sand . . .	3,26	
Wasser . . .	0,66	
100,18		

1) E. Reichardt, Dingl. Journ. CC p. 219; Polyt. Centralbl. 1871 p. 861; Chem. Centralbl. 1871 p. 374; Türschmidt's Notizbl. 1871 p. 270; Chem. News 1871 Nr. 603 p. 287.

Magnesia und Kalk ergeben fast genau das Verhältniss von  
 $2 (\text{MgO}, \text{CO}_2) + 3 (\text{CaO}, \text{CO}_2)$ .

Ueber das analytische Verfahren und die Belege ist das Original einzusehen. Zu bemerken bleibt, dass im durch Salzsäure löslichen Theil keine Thonerde gefunden wurde.

Fr. Schott<sup>1)</sup> führte (im Fr. Knapp'schen Laboratorium in Braunschweig) eine ausführliche Untersuchung aus über den sogenannten Scott'schen Cement. Im Jahre 1854 beobachtete H. Y. D. Scott<sup>2)</sup>, dass wenn man gebrannten Kalk den Dämpfen von brennendem Schwefel aussetzt, der Kalk sich nicht mehr löscht, aber nach dem Zerreiben mit Wasser angemacht, hydraulische Eigenschaften darbietet. Das unterdessen patentirte Verfahren besteht nach einer Mittheilung von Delesse<sup>3)</sup> darin, dass man auf der durchbrochenen Sohle eines Ofens Aetzkalk zum Glühen bringt, während unterhalb dieser Sohle bei möglichst geschlossenen Zügen Schwefel in eisernen Töpfen brennt, so dass die Verbrennungsgase des Schwefels durch den glühenden Kalk ziehen. Das Produkt ist von lichtleidergelber Farbe, erhärtet gemahlen und mit Wasser angemacht langsam aber stark; es wird angeblich in England in grossem Maassstab, namentlich im Militärbauwesen unter dem Namen „Scott'scher Cement“ angewendet. An sich hydraulische Kalksteine sollen einen noch besseren Cement liefern, als gewöhnliche sich fett löschende Kalksteine. Bei Gelegenheit der Londoner Industrie-Ausstellung vom Jahr 1862 untersuchte Hervé Mangon<sup>4)</sup> eine nach Frankreich mitgebrachte Probe von Scott'schem Cement. Er fand darin neben Kalk als vorwiegendem Bestandtheil (63,7 Proc.), viel Kieselerde (10,4 Proc.), Thonerde und Eisenoxyd (4,9 Proc.), dann nahe 2 Proc. Schwefel, wovon die Hälfte als Schwefelwasserstoff durch Säuren entwickelbar, die Hälfte als fertig gebildete Schwefelsäure vorhanden. Mangon bemerkt weiterhin, dass die eigentlich wirksame Verbindung des Scott'schen Cementes das Ergebniss „der Einwirkung von Wärme auf schweflige Säure bei Gegenwart von Kalk“ sei und ebenso gut erhalten werde durch Glühen von Gemengen aus schwefligsaurem Kalk mit Aetzkalk. Die Beweise dafür hat der Verf. noch nicht gebracht, auch „die Aufstellung einer begründeten Theorie“ der Bildung dieses Cementes auf seine Beobachtungen hin noch nicht gewagt. Dazu erscheinen sie in der That, besonders aber die oberflächliche Analyse einer noch dazu sehr thonhaltigen und darum zu weiteren Schlussfolgerungen nicht geeigneten Probe, nicht angethan. Es blieb also noch wahr, was schon Delesse über den Scott'schen Cement gesagt hat, dass „seine Theorie zur Zeit noch sehr unklar ist“.

Die nachstehende Untersuchung ist zur Aufklärung des Vorganges bei der Bildung dieses Cementes, sowie zum Verständniss der Grundlagen und Bedingungen seiner hydraulischen Eigenschaften unternommen. Die Dar-

1) Fr. Schott, Dingl. Journ. CCII p. 52—76.

2) Dingl. Journ. (1857) CXLVI p. 292.

3) Jahresbericht 1863 p. 429.

4) Jahresbericht 1865 p. 358.

stellung des Scott'schen Cementes gelingt ebenso leicht im Kleinen als Laboratoriumsversuch, wie im Grossen. Seine hydraulische Eigenschaft soll nach allen Angaben schon an die blossen Kalkverbindungen geknüpft und von thonigen oder kieseligen Gemengtheilen ganz unabhängig sein. Man wählte daher als Ausgangspunkt einen völlig reinen kohlenstofffreien gebrannten Kalk aus Carraramarmor, der sich in Wasser augenblicklich unter Zischen löschte und trug Sorge sich bei dem Versuch zunächst möglichst an das patentirte Verfahren zu halten. Zu dem Ende erhitzte man eine mit haselnussgrossen Stücken von Aetzkalk gefüllte strengflüssige böhmische Glasröhre in dem Verbrennungssofen mit Gasfeuer bis auf die am Tage deutlich sichtbare Rothglut. In diesem Zeitpunkte saugte man mit dem Aspirator einen Luftstrom durch das Rohr, während man zu gleicher Zeit in das vordere offene und kalkleere Ende des Rohres Schwefel in kleinen Stückchen einschob. Sie entzündeten sich sofort, während die Verbrennungsprodukte über den glühenden Kalk wegstrichen. Es wurde sorgfältigst darauf geachtet den verzehrten Schwefel stetig zu ersetzen, so dass vor dem Kalk stets brennender Schwefel vorhanden war, und so anderthalb Stunden fortgefahren. Das nach dem Erkalten aus dem Glasrohr genommene Produkt war gelbbraun von Farbe, mürbe, leicht zerdrückbar zwischen den Fingern; zerrieben und mit Wasser angemacht, zog es unter sehr merklicher Erwärmung alsbald an zu einem zusammenhängenden Guss, der unter Wasser versenkt in acht Tagen eine beträchtliche Härte annahm. Es entsprach in jeder Beziehung der Beschreibung des Scott'schen Cementes, nicht minder auch in dem chemischen Verhalten: Chlorwasserstoffsäure löst es vollständig unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff und Abscheidung von etwas Schwefel; ebenso giebt eine Lösung von Chlorammon, einige Zeit damit gekocht, eine vollkommen klare Flüssigkeit ohne Rückstand. Der Umstand, dass Schwefelkohlenstoff dem Produkt etwas Schwefel entzog, liess schliessen dass bei dem Versuch unmittelbare Berührung zwischen Schwefel und Kalk nicht ganz vermieden war. Eine Wiederholung des Versuches, wobei zwischen dem Kalk und dem brennenden Schwefel ein Asbestpfropf eingeschoben war, bestätigte die Vermuthung. Das Produkt fiel nun rein weiss aus, verhielt sich aber im Wesentlichen wie vorher. Als man das Produkt eines Versuches nach der Länge des Rohres in drei Antheile schied, nämlich den Theil zunächst dem Schwefel, den mittleren und den Theil nach dem Aspirator zu, so fand sich, dass die hydraulischen Eigenschaften dieser drei Theile in der Richtung des durchgesogenen Stromes stark abnahmen. Jene Eigenschaft setzt demnach eine reichliche Absorption von schwefliger Säure, eine möglichst vollständige Sättigung des Kalkes voraus, wozu ein anderthalbstündiges Brennen von Schwefel in obiger Art noch nicht ausreicht. Diess geht aus einem anderen Versuche hervor, wobei der Schwefel gar nicht in dem Glasrohr, sondern in einer kleinen Porcellanschale verbrannt und das Verbrennungsprodukt mittelst eines umgekehrten Trichters durch den Kalk gesaugt wurde. Das Produkt löschte sich noch mit Wasser und zeigte nur schwache Anfänge von hydraulischer Eigenschaft, offenbar weil unter diesen Bedingungen für gleiche Versuchsdauer viel mehr überschüssige Luft und viel weniger schweflige Säure

über den Kalk gegangen waren, als bei den früheren. Es kommt mithin auf eine reichliche Zufuhr dieser Säure an; zudem war mittelst Verbrennen von Schwefel kein zu festen Schlussfolgerungen geeignetes Präparat zu erwarten, theils weil dabei fortwährend etwas Schwefel sublimirt, theils weil dabei auch eine Menge Schwefelsäureanhydrid gebildet wird. Darnach war es angezeigt, reine schweflige Säure, aus Kupferspänen und Schwefelsäure, zu versuchen. Die schweflige Säure wurde zuerst durch ein Rohr mit Glasstücken geleitet, welche mit concentrirter Schwefelsäure befeuchtet waren, dann durch ein zweites Rohr mit Asbest und Bimssteinstücken. Auf diese Weise getrocknet und von etwa mit übergerissenen Tröpfchen aus dem Entwicklungsgefäß befreit, liess man das Gas über den wie vorher im Verbrennungsrohr auf die eben sichtbare Dunkelrothglühitze gebrachten Kalk streichen. Die Erscheinungen traten nun in ihrer vollen Ausprägung ein. Mit der Ankunft der schwefligen Säure kam der zuerst getroffene Theil des Kalkes (etwa auf die Länge von  $\frac{3}{4}$  Zoll) zum hellen Rothglühen, es trat eine Feuererscheinung ein, die stetig bis zum entgegengesetzten Ende des Kalkrohres vorrückte. Dabei wurde die schweflige Säure so vollständig absorbirt, dass während der Dauer des Versuches nicht der leiseste Geruch nach diesem Gas wahrnehmbar war. Die Feuererscheinung liess sich mit dem Strom der schwefligen Säure unterbrechen, verlangsamten und beschleunigen. Das am Austrittsende des Rohres mit Kalk vorgeschlagene destillirte Wasser zeigte keinerlei saure Reaktion so lange die Feuererscheinung währte. Nach dem Verschwinden derselben liess man zur Vorsicht noch einige Zeit schweflige Säure über den Kalk streichen und diesen letzteren in dem Strom dieses Gases zuletzt erkalten. Der gebrannte Kalk, welcher aus dem krystallinischen Marmor gewonnen bekanntlich immer etwas körnig ausfällt, hatte sein äusseres Ansehen so gut wie nicht geändert, das Produkt war eben so weiss und eben so körnig; aber die Körner zeigten sich unter dem Stempel des Mörsers knirschend hart. Das Pulver, mit Wasser zu einem Brei angerührt, verhielt sich kurz, wie Sand, und löschte sich nicht, obwol merkliche Entwicklung von Wärme eintrat. Nach einiger Zeit zog die Masse an und der entstandene Kuchen, nach 12 Stunden unter Wasser versenkt, nahm nach acht Tagen eine ungleich bedeutendere Härte, als bei den vorhergehenden Versuchen und zwar die eines guten Cementes der gewöhnlichen Art an. Durch Kochen des Pulvers mit concentrirter Salzsäure und Verdünnen mit heissem Wasser erhielt man eine vollkommen klare Lösung; ebenso durch Kochen mit einer Lösung von Chlorammon; wobei Ammoniak und Schwefelammonium entwich. In verdünnter Chlornasserstoffsäure löste sich das Pulver, selbst bei andauerndem Sieden, nur langsam und zwar unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff zu einer von ausgeschiedenem Schwefel etwas milchigen Flüssigkeit. Die Absorption der schwefligen Säure durch den glühenden Kalk geschieht mit solcher Stärke, dass das Quecksilber einer dem Rohr mit Kalk angehängten dünnen Röhre von 30 Zoll fast ohne Schwankung den herrschenden Barometerstand behauptete. Durch einen solchen mit Barometeröhre versehenen Apparat leitete man in der Kälte schweflige Säure bis zur völligen Vertreibung der Luft. Als man nun das Kalkrohr auf der dem Barometer entgegen-

gesetzten Seite luftdicht abschloss und erhitze, stieg das Quecksilber sofort auf die Höhe des herrschenden Barometerstandes. Ein auf etwa  $\frac{1}{4}$  seiner Länge mit Kalk, dann ganz mit schwefliger Säure bis zur vollständigen Verdrängung der Luft gefülltes, zuletzt an beiden Enden zugeschmolzenes langes Rohr wurde einige Zeit rothglühend erhalten, dann am Ende der Kalkbeschickung abgeschmolzen. Als man nun die Spitze des abgeschmolzenen kalkleeren Theiles unter Wasser abbrach, stieg dasselbe auf und erfüllte den ganzen inneren Raum bis auf eine erbsengrosse Blase, wie sie ein gleiches Volum schwefliger Säure ebenfalls hinterliess. Es steht demnach fest, dass bei der Reaktion der schwefligen Säure, auch bei dem stärksten Strom dieses Gases auf den glühenden Kalk, keinerlei permanentes Gas entwickelt wird. Insofern die schweflige Säure bei den letzten Versuchen sorgfältig von Schwefelsäure (durch neutrales schwefelsaures Natron) befreit und (durch Chlorcalcium) getrocknet war, beruht die Reaktion auch nicht auf dem zufälligen Vorhandensein von einem dritten Körper, insbesondere nicht auf der Vermittelung von Wasser.

Die qualitative Analyse erwies Vorhandensein von Kalk und fertig gebildeter Schwefelsäure in grösserer Menge; die Entwicklung von Schwefelwasserstoff mit Säuren, das Vorhandensein von Schwefelcalcium; die Abscheidung von Schwefel bei Anwendung von verdünnter nicht aber concentrirter Chlorwasserstoffsäure, die Anwesenheit von etwas schwefligsaurem Kalk neben Schwefelcalcium. In Folge der Erhitzung der Substanz mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure wird nämlich die schweflige Säure augenblicklich ausgetrieben und kann sich nicht in der Flüssigkeit lösen; umgekehrt bei verdünnter Chlorwasserstoffsäure. Je nachdem nun der erst in zweiter Linie frei werdende Schwefelwasserstoff in der Flüssigkeit schweflige Säure vorfindet oder nicht, findet Ausscheidung von Schwefel statt oder das Gegentheil. Die Anwesenheit von etwas schwefligsaurem Kalk, im Gegensatz von Calciumpolysulfuret, woran man denken könnte, ergibt sich auch schon daraus, dass dieses letztere nicht gut bei einer geraden Anzahl Atome schwefliger Säure und Kalk zu Stande käme. Zur quantitativen Analyse dienten frisch bereitete, in dichtverschlossenen Gläsern aufbewahrte Präparate. Es fanden sich:

Fertig gebildete Schwefelsäure	30,65
Kalk . . . . .	53,70
Schwefelcalcium . . . . .	13,56
schwefligsaurer Kalk . . . .	2,09
	<hr/> 100,00

Die als solche vorhandene Schwefelsäure verlangt zu neutralem Kalksalz 21,45 Proc. Kalk, während mehr als das  $2\frac{1}{2}$ -fache vorhanden ist; beide stehen in keinem einfachen Atomverhältniss. Ein anderer Antheil des analysirten, aus drei Darstellungen gemengten Produktes gab, in Folge unvollkommener Mengung, etwas abweichende Zahlen: fertig gebildete Schwefelsäure = 29,68; Kalk im Ganzen = 65,15; Schwefelsäure nach vorausgegangener Oxydation = 45,39 Proc. Eine Probe aus Kalk mit brennendem Schwefel dargestellt, nach dem Erhärten in Wasser analysirt, gab auf

wasserfreie Substanz berechnet: Schwefelsäure nach vorausgegangener Oxydation 60,6 neben 53,9 Proc. Kalk, also weit verschiedene Werthe. Das ganze Produkt der Einwirkung des Schwefels und der schwefligen Säure auf den Kalk hat augenscheinlich den Charakter eines Gemisches. Es ist klar, die Produkte verschiedener Darstellungen sind verschieden. Nur von der Analyse eines Produktes ein und derselben Darstellung, bei möglichst vollständiger Einwirkung der schwefligen Säure, konnten weitere Aufschlüsse erwartet werden.

Bei der zu einer solchen Analyse unternommenen Darstellung erhitzte man den Kalk im Verbrennungsrohr mit der Flamme des Gasofens so stark als möglich, d. h. bis zur Temperatur der hellen Rothglut. Die schweflige Säure brachte auch in diesem Falle die oben erwähnte Feuererscheinung hervor. Mit dem Durchleiten der schwefligen Säure wurde lange über das Verschwinden jener Glüherscheinung hinaus fortgefahren. Man erhielt bei der Analyse:

Schwefelsäure, als solche vorhanden	24,69
Kalk . . . . .	66,32
Einfach-Schwefelcalcium . . . .	6,58
schwefligsaurer Kalk . . . . .	2,41
	<hr/> 100,00

Also abermals völlig verschiedene Mischungsverhältnisse. Es geht aus diesen Beobachtungen mit Bestimmtheit hervor: dass jede Bereitung je nach den Umständen, höchst wahrscheinlich je nach der Temperatur, verschieden gemischte Produkte liefert. Ferner war die naheliegende Vermuthung zu prüfen, ob diese Produkte möglicher Weise nur Zersetzungsprodukte von schwefligsaurem Kalk sind. Nach der Schulformel zerfallen in der That 4 At. schwefligsaurer Kalk bei Glühhitze in 3 At. schwefelsauren Kalk und 1 At. Schwefelcalcium. Diesem Verhältniss von 3 : 1 entspricht zwar keine der obigen Analysen; diese enthalten vielmehr sehr beträchtliche Mengen von überschüssigem Kalk, welchen jene Formel geradezu ausschliesst; aber die Schulformel mochte irrig oder doch nicht für alle Bedingungen richtig sein. Ausserdem müsste selbstverständlich die Einwirkung der schwefligen Säure auf Kalk mit der Bildung von schwefligsaurem Kalk beginnen und mit seiner Zersetzung endigen; das Vorausgehen der Bildung dieses Salzes musste durch den Versuch erwiesen werden.

Das Material zu den in dieser Frage erforderlichen Versuchen verschafft man sich leicht durch Einleiten von schwefliger Säure in mit Wasser angerührten reinen kohlen sauren Kalk bis zur vollkommenen Sättigung. Es schied sich der schwefligsaure Kalk als krystallinisches Pulver ab. Von der Flüssigkeit getrennt, trocknete man ihn in einem Strom von Kohlensäure bei 120 bis 130° C. Das so erhaltene gelbliche Pulver ist nicht trockenes Salz, es gab vielmehr noch 8,66 Proc. Wasser im Chlorcalciumrohr aufgefangen. Beim Glühen im Platintiegel verflüchtigt sich anfangs dieses Wasser; später tritt ein Geruch von schwefliger Säure unter starkem Gewichtsverlust auf, der in verschiedenen Versuchen zwischen 15 und 27 Proc. je nach der Dauer des Glühens und der Temperatur schwankte, also weit über den Verlust an Was-

ser hinausging. Gegen Ende des Glühens nahm das Gewicht wieder langsam zu, so dass eine bestimmte Gewichtsänderung sich nicht feststellen liess. Mit steigender Hitze wird die Masse anfangs körnig, beginnt bei sehr starkem Glühen zu sintern und sich im Feuer der Gebläselampe nach dem Platintiegel zu formen. Eine Probe von solcher in stärkstem Feuer hergestellten Masse A, sowie eine zweite im sehr gelinden Feuer B sind zu den folgenden Analysen verwendet. Die letztere Probe B (bei mässiger Hitze) ist in einem in einen hessischen Tiegel eingesetzten Porcellantiegel im Windofen hergestellt. Die Masse war leise zusammengebacken, aber nicht gesintert. Die hartgeglühte gesinterte Masse A erhärtete mit Wasser angemacht, die leicht geglühte Masse B nicht, löschte sich aber auch nicht; sie verhielt sich wie todtegebrannter Gyps. Man erhielt bei der Analyse:

	A	B
Schwefelsäure, als solche vorhanden	26,40	49,78
Kalk . . . . .	69,45	34,58
schwefligsaurer Kalk . . . . .	1,67	1,08
Einfach-Schwefelcalcium . . . . .	2,48	14,56
	100,00	100,00

Das Produkt B bestätigt die Schulformel, denn sein chemischer Bestand entspricht gerade 3 Atomen Schwefelsäure, 3 At. Kalk und 1 At. Schwefelcalcium, welche fordern: Schwefelsäure 49,17; Kalk 34,42; Schwefelcalcium 14,70 Proc. Aber die Schulformel ist nur für den einen im obigen Versuch glücklich getroffenen Fall des niedrigsten Hitzegrades wahr. Mit steigender Temperatur nimmt der Kalk zu, die Schwefelsäure ab, bis zuletzt vor dem Gasgebläse bei A auf 3 At. Schwefelsäure über 11 At. Kalk und nur  $\frac{1}{3}$  At. Schwefelcalcium kommen. In beiden Fällen ist ein kleiner Rückhalt von schwefligsaurem Kalk geblieben. Der Scott'sche Cement ist sonach nicht verschieden von den Zersetzungsprodukten des schwefligsauren Kalkes bei starker Glühhitze, aber wesentlich verschieden von den Zersetzungsprodukten jenes Salzes bei mässiger Glühhitze. Namentlich setzen die hydraulischen Eigenschaften in dem einen wie dem anderen Fall höhere Hitzegrade voraus. Die Annahme, dass der Scott'sche Cement lediglich das Zersetzungsprodukt des schwefligsauren Kalkes bei hohen Temperaturen vorstellt, ist bis dahin in vollem Einklang mit den Thatsachen.

Es ist noch nachzuweisen, dass der Process der Cementbildung, unter den dabei obwaltenden Bedingungen, mit der Bildung von schwefligsaurem Kalk beginnt. Folgende Versuche enthalten die Lösung dieser Frage. Eine weitere, am einen Ende zugeschmolzene, im Winkel abgebogene Glasröhre wurde mit Quecksilber gefüllt. Zugleich hatte man einige Stückchen reinen kohlen säurefreien, völlig trockenen gebrannten Kalkes in einen dünnen Glas cylinder mit dünn ausgezogener Spitze eingeschmolzen. Man liess nun diesen Glas cylinder so in dem mit Quecksilber gefüllten Rohr aufsteigen, dass er in das geschlossene obere Ende zu liegen kam und füllte die mit Quecksilber gesperrte Röhre mit trockener schwefliger Säure. Durch Schütteln des Rohres gelangte man leicht dahin, den dünnen Cylinder darin zu zerbrechen und die Berührung des Kalkes mit der schwefligen Säure herzustellen. Bei ge-



wöhnlicher Temperatur blieb der Stand des Quecksilbers gänzlich und auf die Dauer unverrückt; als man aber das umgebogene Ende mit dem Kalk mittelst der Flamme eines Gasbrenners allmählig erhitze, begann es stetig zu steigen. Die schweflige Säure wird also von trockenem Kalk bei gewöhnlicher Temperatur gar nicht, bei erhöhter Temperatur aber kräftig aufgenommen. Wie Abänderungen des Versuches ergaben, liegt die Temperatur, bei welcher die schweflige Säure von dem Kalk gebunden zu werden anfängt, höher als die des siedenden Wassers, aber noch unterhalb der Glühhitze. Wird der Versuch zur Darstellung des Cementes so angestellt, dass man das Rohr mit Kalk im Gasofen zwar erhitze, aber nicht bis zur sichtbaren Glühhitze, so entsteht beim Hinüberleiten von schwefliger Säure ein Produkt ohne hydraulische Eigenschaften, welches sich jedoch nicht mehr in Wasser löscht, aber mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure reichlich schweflige Säure entwickelt. — Leitet man den Versuch ganz so wie bei der Darstellung des Cementes, unterbricht ihn aber in dem Augenblick, wo die zuströmende schweflige Säure am vorderen Ende die Glüherscheinung hervorgebracht hat, so hat man dreierlei Inhalt in dem Rohr. Der vordere Theil der Kalksäule entwickelt mit Säure Schwefelwasserstoff, der mittlere Theil schweflige Säure, der hintere Theil keines von beiden, löscht sich dagegen im Wasser, was die beiden vorhergehenden nicht thun. Was die Temperatur anbelangt, bei welcher die Zersetzung des schwefligsauren Kalkes eintritt, so gaben darüber folgende Versuche Aufschluss. Für diese Versuche ist die Pulverform ungeeignet; sehr gut eignen sich dagegen kleine Stängelchen, durch Einpressen des pulverigen Salzes in eine Glasröhre erhalten. Man erhitze ein damit gefülltes Glasrohr im Gasofen sehr allmählig bis zur Austreibung des gebundenen Wassers, beseitigte dieses durch einen Luftstrom mit dem Aspirator, und steigerte dann die Temperatur langsam bis zu der in voller Dunkelheit eben sichtbar werdenden Rothglut. Mit dem Eintritt dieses untersten Grades von Glühhitze zeigte sich eine Feuererscheinung, eine Art Verglimmung; von irgend einem Punkte der einzelnen Stängelchen begann ein helleres Glühen und verbreitete sich von da aus über die ganze Länge. Obwol vollkommen deutlich und in die Augen springend, war diese Verglimmung nicht so stark wie bei der Cementbildung aus Kalk und schwefliger Säure. — Ein zweiter Versuch wurde genau so vorbereitet wie zur Darstellung von Cement aus Kalk, nur mit dem Unterschied, dass in der Mitte des Rohres statt Kalk einige Stängelchen von schwefligsaurem Kalk eingelegt wurden. Nach dieser Vorbereitung entwässerte man den letzteren bei gelinder Hitze wie oben, brachte das Rohr auf die Rothglühhitze und liess dann einen starken Strom von schwefliger Säure durchgehen. Der gebrannte Kalk am vorderen und hinteren Ende zeigte sofort die Glüherscheinung wie gewöhnlich, der schwefligsaure Kalk dagegen in der Mitte nicht. Auch bei diesem trat die Erscheinung alsbald ein, aber erst als man den Strom von schwefliger Säure abstellte und das in dem Rohr befindliche Gas durch Luft verdrängte. Wenn somit die Aufnahme von schwefliger Säure durch Aetzkalk bei Hitzegraden unter der Rothglut, sowie die Zersetzung des schwefligsauren Kalkes in der Rothglut unter Hinterlassung eines hydraulischen Rückstandes erwiesen ist, so erübrigt noch die Untersuchung

über die Art der Zersetzung selbst. Zunächst erhellt aus der Vergleichung der beiden zuletzt vorhergegangenen Analysen, dass die beiden Produkte der Zersetzung des schwefeligen Kalkes — das bei niedriger (B) und das bei hoher Temperatur (A) — entsprechen:

B 46,4 Proc. Kalk bei einem gesammten Gehalt an Schwefel von 26,7 Proc.

A 64,7 Proc. " " " " " " " " 12,1 Proc.

Auf 100 Gew.-Th. Kalk sind in (B) 57,5, in (A) nur noch 18,6 Gew.-Th. Schwefel enthalten, folglich 38,8 Gew.-Th. verloren gegangen.

Es fragt sich, in welcher Gestalt. Um dies zu erfahren, bog Verf. ein an einer Seite zugeschmolzenes Rohr aus strengflüssigem Glas winkelrecht um, brachte in den wagerechten Schenkel schwefeligen Kalk, und setzte den offenen senkrechten Schenkel in Kalilauge als Sperrflüssigkeit. Man erhitzte nun die das Kalksalz enthaltende Stelle anfangs langsam bis die Verglimmung eintrat; die Kalilauge hatte so gut wie nichts aufgenommen; als man dagegen jene Stelle stark mit der Flamme des Leuchtgasgebläses erhitzte, gingen Blasen durch die Lauge, welche sich mit knatterndem Geräusche verdichteten, die Lauge begann alsbald trotz des heftigen Feuers zu steigen, die heissesten Stellen des Rohres tauchten sich stark ein, während die Kalkmasse darin zu sintern begann und sich von den Wänden abzuziehen. In der Kalilauge fand sich viel schweflige Säure, neben Schwefelsäure in geringer Menge.

Verf. versuchte nun eine einfachere Darstellung aus Gyps und Kalk. Insofern der Gehalt des Scott'schen Cementes an Schwefelcalcium von mehr als 14 Proc. auf beinahe 2 Proc. sinken kann ohne Beeinträchtigung seiner Erhärtungsfähigkeit, insofern im Gegentheil die erhaltenen Präparate um so hydraulischer waren, je mehr das Schwefelcalcium zurücktrat, — erschien das letztere als ein für diese Eigenschaft unwesentlicher Gemengtheil. In der That verhielten sich Gemenge von 1 At. Schwefelcalcium (durch Reduktion von Gyps erhalten) mit 2 At. Kalk, ebenso mit 3 At. Kalk, nach vorhergegangener Glühung nicht im Geringsten hydraulisch. Dies war jedoch schon sehr merklich der Fall, als man dem Gemenge gebrannten schwefelsauren Kalk zusetzte; es war in hohem Grade der Fall, als man das Schwefelcalcium gänzlich unterdrückte und lediglich Aetzkalk mit gebranntem schwefelsaurem Kalk zusammenschmolz. Das von Scott angegebene Verfahren zur Darstellung von Cement ist demnach nur ein weiter und kostspieliger Umweg, indem dasselbe Produkt weit einfacher und billiger durch Glühung von Gyps und Kalk erhalten wird. Bei der Herstellung von hydraulischen Massen auf diesem einfachen Wege machten sich gleich von vornherein folgende entscheidende Erfahrungen geltend: 1) Wie schon die Analysen des Cementes nach Scott's Darstellung an die Hand gegeben haben, ist die hydraulische Beschaffenheit an kein festes Verhältniss von Gyps und Kalk gebunden; ein Gemenge von 2 At. gebranntem schwefelsaurem Kalk mit 1 At. gebranntem Kalk, aber auch mit 2 At., mit 3 At., selbst mit 4 At. und sogar mit 6 At. gebranntem Kalk, verhielten sich alle hydraulisch; 2) die Gemenge der beiden Körper sind an sich nicht hydraulisch, sie erhalten diese Eigenschaft erst durch vorausgehendes Glühung; 3) die Hydraulicität der verschiedenen Gemenge ist in hohem Grade abhängig von der Temperatur,

welcher sie beim Glühen ausgesetzt werden. Folgende sind die experimentellen Belege zu diesen Sätzen. Gemenge innerhalb obiger Atomverhältnisse von gebranntem Kalk und schwefelsaurem Kalk, innigst zusammengerieben, erhärteten mit Wasser nicht wie der Scott'sche Cement, gleichviel ob der schwefelsaure Kalk in gewässertem Zustand angewendet wurde, oder entwässert. Auch darin zeigte sich kein Unterschied, ob diese Entwässerung des schwefelsauren Kalkes in der Glühhitze oder ob sie nur bei niedriger Temperatur (wie bei Modellirgyps) vor sich gegangen. In dem letzteren Falle liess sich das Gemenge giessen wie gewöhnlicher Gyps, um so schlechter je mehr Kalk es enthielt, aber es nahm keine nennenswerthe Härte an. — Um den Einfluss der Glühtemperatur festzustellen, bediente man sich eines Gemenges, welches sich bis dahin als das günstigere erwiesen hatte, nämlich von 2 At. schwefelsaurem Kalk mit 3 At. gebranntem Kalk (Marmor). Im tragbaren Windofen mit aufgesetztem Dom bei Koksfeuer eine Stunde lang geglüht, ergab das Gemenge eine hydraulische Masse, die sich mit Wasser angemacht fühlbar erwärmte, aber ohne sich zu löschen. Ebenso behandelte Proben mit weniger Kalk (1 At. und 2 At.) zeigten sich gar nicht hydraulisch, mit mehr Kalk (4 At. und 6 At.) noch ziemlich hydraulisch; letztere löschten sich jedoch wie magerer Kalk. Als man diese Gemische in einem feststehenden Schmelzofen mit 40 Fuss hohem Zugkamin bei Koksfeuer und bei beginnender Weissglut erhitze, verloren sie sämmtlich die Eigenschaft, sich beim Anmachen mit Wasser zu erwärmen oder zu löschen. Während bei dem schwächeren Feuer sich nur einige der Gemenge, nämlich die mit mittlerem Kalkgehalt hydraulisch erwiesen, so thaten dies nunmehr bei dem strengeren Feuer alle; während die beim schwächeren Feuer hydraulisch gewordenen Gemische an Härte dem Cement nach der Darstellung von Scott nicht gleich kamen, so hatten sie ihn nunmehr bei dem strengeren Feuer eher noch übertroffen. Zur genaueren Feststellung des Einflusses der Glühhitze setzte man eine grössere Menge der Mischung von 2 At. schwefelsaurem Kalk mit 3 At. gebranntem Kalk in das strengere Feuer ein und zog, nachdem der Inhalt glühend geworden war, von halber Stunde zu halber Stunde eine Probe. Die erste Probe, welche noch keine wesentliche Veränderung zeigte, erhitze sich noch beim Anmachen mit Wasser, die folgenden nicht mehr. Diese zeigten eine allmähig zunehmende Sinterung, mit der sich die hydraulische Eigenschaft in gleichem Schritt entwickelte. Der zuletzt im Tiegel gebliebene Rest, welcher am längsten im Feuer gewesen und den höchsten Hitzegrad (Anfang der Weissglut, höher als der Schmelzpunkt des Roheisens) ausgehalten hatte, war teigartig erweicht, so dass er Eindrücke mit der Zange annahm, nach dem Erkalten gelblich-grau, durch und durch krystallinisch und schwerer zu zerreiben; er erhärtete am besten.

Die richtige Temperatur zur Darstellung hydraulischer Massen aus Kalk und Gyps ist daher die Glühhitze von den obersten Lagen der Rothglut aufwärts, bei welcher die Massen mehr oder weniger stark sinternd, nach dem Erkalten krystallinisch erscheinen. Je höher der Kalkgehalt ist, um so höher muss die Glühtemperatur steigen.

Die nächste zu erörternde Frage war die, ob von den verschiedenen Ge-

mischen von Gyps mit zunehmendem Kalkgehalt, welche sämmtlich hydraulisch und im gesinterten Zustande äusserlich gar nicht von einander zu unterscheiden sind, eines den Vorzug verdient. Um diese Frage zu entscheiden, stellte man eine Reihe von Mischungen aus 100 Grm. gewöhnlichem (gebranntem) Modellirgyps mit folgenden Mengen Kalk dar:

Nr.	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.
Grm.	5	10	25	35	45	55	65	75	85
				10.	11.				
				100	125				

Sämmtliche elf Mischungen, innigst zusammengerieben, wurden nach einander in scharfem Feuer geglüht. Man beobachtete dabei, dass bei den ersten Proben von Nr. 1 bis 4, also mit steigendem Kalkgehalt, die Neigung im Feuer zu sintern und zu erweichen, zunahm; zwischen der vierten und fünften Nummer war diese Neigung auf einen Höhepunkt gekommen und fiel dann mit weiter zunehmendem Kalkgehalt wieder, so dass die Proben von der fünften bis elften Nummer sich wieder merklich strenger verhielten. Die vierte und fünfte Probe, jenem Höhepunkt entsprechend, waren in der That nicht bloss erweicht, sondern in wirklichen Fluss gekommen<sup>1)</sup>, so dass sich der Inhalt in einem Strahl ausgiessen liess, welcher auf der untergelegten Platte in Tropfen zerstob, die nach dem Erstarren als hohle Kugeln oder Blasen erschienen. Während die nur gesinterten Proben sich durch einen hochkrystallinischen Bruch auszeichnen, ist dieser bei den beiden in Fluss gekommenen Proben im Gegentheil matt, feinkörnig erdig, wie bei den gemeinen Kalksteinen. Die Thatsache der zunehmenden Leichtflüssigkeit der Gemische weist einigermaassen darauf hin, dass die verschiedenen hydraulischen Gemenge vielleicht in einem bestimmten stöchiometrischen Verhältniss ihren höchsten Ausdruck finden, welches zwischen der vierten und fünften Probe, d. h. zwischen 35 bis 45 Kalk auf 100 Gew.-Th. wasserleerem schwefelsaurem Kalk liegen müsste. Dies ist in der That für das Verhältniss von gleichen Atomen beider Körper der Fall, wonach auf 100 Gew.-Th. gebrannten schwefelsauren Kalk 41,2 Gew.-Th. gebrannter Kalk kommen müssen. Ein solches Gemenge ist wirklich noch leichtflüssiger als die beiden angrenzenden Mischungen und erhärtet vortrefflich.

Wie man sieht, ist die Temperatur bei Herstellung der hydraulischen Massen höher, als die bei welcher der gewöhnliche Kalk seine Kohlensäure verliert. In der That gab der Gyps, mit Kreide (statt Aetzkalk) gemengt, im Glühen eben solche krystallinische und hydraulisch erhärtende Massen; bei der Fabrikation des Scott'schen Cementes im Grossen wäre ungebrannter Kalk zweckmässiger, sofern er nicht wegen der unerlässlichen Pulverung gegen den gebrannten, bzw. gelöschten Kalk wiederum zurücksteht.

Schliesslich suchte der Verf. die Erhärtung und ihre Bedingun-

1) In allen Lehrbüchern ist die Angabe verbreitet, dass der Gyps in der Glühbitze schmelze, was jedoch bei wiederholten Versuchen im stärksten Glühfeuer nicht gelingen wollte.

gen zu ermitteln. Wenn man gewöhnlichen gebrannten Gyps mit Wasser zu Brei anmacht, so bildet dieser nach einigen Minuten unter mässiger Entwicklung von Wärme eine zusammenhängende Masse, einen Gypsguss. In Wasser gelegt erlangt ein solcher Guss keine grössere Härte, er erweicht und zergeht vielmehr allmählig. Sehr anders verhält sich der Cement aus Gyps und Kalk: nach dem Zerreiben mit Wasser zu Brei angemacht, zeigt der richtig gemischte und richtig gebrannte Cement keinerlei fühlbare Wärmeentwicklung, meist nach einigen Stunden noch keine Veränderung, keinen Zusammenhang; erst nach einem halben Tag oder über Nacht beginnt er langsam abzubinden und lässt sich aus der Form oder Papierkapsel herausnehmen. Der so entstehende Kuchen ist zwar schon sehr zusammenhängend, etwa wie gewöhnlicher Gypsguss, aber noch weich, leicht mit dem Messer zu schneiden und ritzbar mit dem Fingernagel. Legt man einen solchen Kuchen in ein Gefäss unter Wasser, so ändert er sich im Ansehen nicht, aber seine Härte nimmt mehr und mehr zu und erreicht zuletzt, wenn auch nicht die des Portlandcementes, doch vollauf die Härte eines mittleren hydraulischen Kalkes. Wenn die geglühte Masse vorschriftsmässig, weder zu grob noch zu fein zerrieben wird, so nimmt sie beim Erhärten nicht oder unerheblich zu, und bildet einen völlig dichten, homogenen, äusserst feinkörnigen, politurfähigen Stein von einem sehr ansprechenden warmen Farbeton zwischen Grau und Gelb. Von glatten Flächen wie Glas kommt die Oberfläche des Cementes glatt und polirt. Am härtesten und schönsten wird der Cement, wenn man ihn nach dem Anziehen nicht unter Wasser legt, sondern nur feucht mit Wasser vollgesaugt erhält, auf eine feuchte Unterlage legt und von oben bedeckt. Je nach den Umständen, von denen weiter unten die Rede ist, erreicht der Cement seine höchste Härte schon nach 3 Tagen, meist erst nach 14 Tagen bis 3 Wochen. Noch länger im Wasser erhalten, fängt die Oberfläche an zu einer schleimig anzufühlenden Schichte aufzuweichen, was von der Löslichkeit des Cementes in Wasser herrührt. Zuweilen fangen Cemente an, nachdem sie schon eine beträchtliche Härte erreicht haben, zu quellen, sich mächtig auszudehnen und wieder rückwärts in eine leichtzerreibliche Masse zu verwandeln, wovon ebenfalls später Näheres.

Während der Erhärtung erleidet der Cement jederzeit eine starke Zunahme des Gewichtes in Folge chemischer Bindung von Wasser, mit welcher die Erhärtung Hand in Hand vorschreitet. Ein Theil des Wassers erscheint fester gebunden, so dass er nur bei der Glühhitze entweicht, ein Theil lockerer und geht schon diesseits 250° C. weg; jener wird weit rascher, dieser langsamer aufgenommen. Eine geglühte Mischung von 2 At. Gyps mit 3 At. gebranntem Kalk, in fünf verschiedene Proben getheilt, erfuhr folgende Gewichtsvermehrung im Wasser:

nach 12 Stunden	—	2 Tagen	—	4 Tagen	—	10 Tagen	—	25 Tagen
15,0	—	17,0	—	20,0	—	23,2	—	24,2 Proc.

Oben ist eine Reihe von Versuchen mit 11 verschiedenen Gemischen aus Kalk und Gyps erwähnt; auch mit diesen wurden die Erhärtungsversuche angestellt. Die geglühten und zerriebenen Mischungen waren mit Wasser zu Brei angemacht, in Papierkästchen gegossen, nach 18 Stunden, wo sie

vollkommen angezogen hatten, aus dem Papier genommen und 4 Wochen unter Wasser gelegt. Nach dieser Frist verwendete man sie zur analytischen Bestimmung des aufgenommenen Wassers, nachdem man zuvor die ganze Oberfläche durch Schaben entfernt hatte. Folgendes sind die Ergebnisse, wobei die Zahlen der Columnen A die Gewichtstheile gebrannten Kalk bedeuten auf 100 Gew.-Th. gebrannten Gyps in der Mischung; ferner die Zahlen der Columnen B die vom Cement während der Erhärtung aufgenommene Quantität Wasser in Procenten des erhärteten Cementes:

A	B	A	B
5	16,96	65	32,65
10	19,88	75	30,04
25	21,20	85	32,32
35	29,69	100	29,92
45	33,49	125	31,81
55	29,56		

Der Betrag des aufgenommenen Wassers nimmt anfangs mit dem Kalkgehalt der Mischung zu, steigt aber von der vierten Mischung (85 Kalk auf 100 Gew.-Th. Gyps) wo er den Höhepunkt erreicht, nicht mehr. Dabei sind Unregelmässigkeiten bemerklich, insofern der Wassergehalt einigemal zurückgeht. Endlich ist der Wassergehalt bei allen Mischungen von der vierten bis elften bedeutend grösser, als die Summe des Wassers, welches die Gemengtheile, nämlich der schwefelsaure Kalk (2 Atome) und der Aetzkalk (1 Atom) unter gewöhnlichen Umständen binden. Dieser berechnete Wassergehalt bewegt sich nämlich zwischen 21,1 und 22,8 Proc. für die Mischungen von Nr. 4 bis Nr. 11. Für die beiden ersten Mischungen bleibt der gefundene Wassergehalt hinter dem berechneten zurück und erreicht ihn erst bei der dritten. Jene Unregelmässigkeiten im Wassergehalt der Proben waren nicht die einzigen; auch im Verhalten bezüglich der Härte zeigten sich Unregelmässigkeiten. Die Mischung mit 45 Kalk, unmittelbar nach dem Anziehen die härteste, war nachträglich erweicht und gequollen, ebenso, und zwar stark, alle anderen mit höherem Kalkgehalt; die Proben mit wenig Kalk waren besser erhärtet, als die mit dem bis dahin als dem besten erkannten Kalkversatze. Es stand daher zu vermuthen, dass diese Unregelmässigkeiten in Ungleichheiten der Behandlung, zunächst im Betrag des angewandten Wassers beruhten, welcher Betrag allerdings dem Zufall überlassen war. In einer zweiten, sonst gleichwerthigen Versuchsreihe brachte man die Cementproben mit gleichen festbestimmten Wassermengen zusammen: je 12 Grm. Cement wurden mit 5 Kubikcentimeter Wasser angemacht, in ein Papierkästchen gegossen, nach 18 Stunden als Tafelchen herausgenommen und in ein Glas mit je 120 Kubikcent. Wasser zum Erhärten gelegt. Die Mischung mit 45 Kalk auf 100 Gyps gab den dünnsten Brei und zog am langsamsten an. Man er-

A	B	A	B
5	14,16	55	38,26
10	17,10	65	28,04
25	19,00	75	28,19
35,2	24,15	85	34,05
41,2	39,59	100	31,09
45	39,33	125	31,79

Bei dieser Tabelle ist die bereits beschriebene Mischung von 41,2 Kalk auf 100 Gyps (d. i. gleiche Atome) hinzugekommen; sie vereinigt mit der grössten Leichtflüssigkeit auch die höchste Wasseraufnahme und im Allgemeinen auch die grösste Erhärtungsfähigkeit. Wie in der Menge des aufgenommenen Wassers, waren bei dieser Versuchsreihe auch die übrigen Unregelmässigkeiten wieder zum Vorschein gekommen, trotz der in allen Fällen völlig gleichen Menge des angewendeten Wassers zum Anmachen und zur weiteren Behandlung. Dies gilt namentlich von den auffallenden Abweichungen der verschiedenen Mischungen im Erhärten: die mit weniger Kalk, nämlich 5 bis 35 Gew.-Th. auf 100 Gyps, erhärteten regelmässig; die sonst sehr festwerdende Mischung von gleichen Atomen hatte sich wie bei der ersten Versuchsreihe verhalten, nämlich anfangs normal, dann umschlagend in Aufweichung; mit noch mehr zunehmendem Kalkgehalt (65 und 75 Proc. des Gypses) erhärteten die Mischungen wieder regelmässig, während die mit dem höchsten Kalkgehalt (85 bis 100 Proc. des Gypses) wieder vollständig erweichten.

Man hatte hier mit einem Einfluss zu thun, welcher offenbar nicht allein in der ungleichen Menge des angewendeten Wassers, aber ebenso wenig in etwaigen Abweichungen der Glühhitze bei der Darstellung gesucht werden konnte; auch nicht in der Glühtemperatur, weil Proben derselben Darstellung und derselben Schmelze, z. B. die Mischung aus gleichen Atomen, das einmal regelmässig erhärteten, das anderemal nicht. Welcher Art dieser dritte Einfluss sein möchte, darüber gab eine mit der zweiten Versuchsreihe gemachte, bis dahin noch nicht erwähnte Beobachtung einen sehr deutlichen Wink. Alle zwölf Mischungen waren in genau gleich grosse Papierkapseln und zwar zu Tafeln ausgegossen von durchaus 4,5 Centim. Länge nach dem Anziehen. Diese Dimension hatte sich im vierwöchentlichen Aufenthalt unter Wasser in mehreren Proben sehr beträchtlich verändert. Mit Schluss der Versuche maassen nämlich die Proben aus 100 Gewichtstheilen Gyps mit:

5	—	10	—	25	—	35	—	45	—	55	—	65	—	75	—	85	—
4,5	—	4,5	—	4,8	—	5,5	—	7,0	—	6,3	—	5,2	—	5,2	—	6,0	—
100 — 125 Gewichtstheile Kalk.																	
6,0 — 5,7 Centimeter Länge.																	

Diese Längenbestimmungen erweisen, dass bei den unter Wasser normal erhärteten Proben keine oder eine nur unmerkliche Aenderung, sie erweisen

ferner, dass bei den übrigen nicht normal erhärteten Proben eine Ausdehnung und zwar eine um so bedeutendere Ausdehnung stattgefunden hatte, je stärker sie zuletzt erweicht waren. Selbstverständlich hat diese Ausdehnung sich nicht bloss auf die (hier zufällig allein gemessene) Länge, sondern auf alle drei Dimensionen erstreckt. Diese Ausdehnung entspricht einer Volumvermehrung, einer Aufquellung, welche mit Erweichung der Masse Hand in Hand geht. Der dritte und zwar sehr entscheidende Einfluss auf die Erhärtung unter Wasser konnte demnach nur der Grad der Zerkleinerung, das Korn der zum Zweck des Anmachens zerriebenen Masse sein; die weiteren nachstehenden Versuche mit der bis zum völligen Fluss erhitzten Mischung von gleichen Atomen Gyps und Kalk stellen diesen wichtigen Punkt ausser jedem Zweifel. Vorerst waren einige allgemeinere Ermittlungen über diese Masse zu machen. Ihr specifisches Gewicht vor dem Glühen betrug 3,135, nach dem Schmelzen 3,317. Feingerieben, mit dem 20fachen Gewicht Wasser übergossen, in einem verschlossenen Cylinder mehrmals täglich umgeschüttelt, um das Abbinden zu verhindern und sie im aufgeschlammten Zustande zu erhalten, hatte die Masse ihre körnige Beschaffenheit gänzlich verloren und sich in einen zarten flockigen Schlamm verwandelt, dessen Volum das der anfangs körnigen Masse um mehr als das Doppelte übertraf. Der zarte Schlamm hatte im Mittel von zwei Versuchen 38,88 Proc. Wasser gebunden. Ein Theil der Substanz hatte sich in dem Wasser aufgelöst; 100 Kubikcentim. der gesättigten Lösung gaben:

- a) 0,3450 schwefels. Baryt und 0,1640 Grm. Aetzkalk
- b) 0,3475       "       "       "       0,1670       "       "

entsprechend 0,1189 Schwefelsäure und 0,1655 Kalk im Mittel, oder 1 Atom Schwefelsäure auf 1,996 Atome Kalk; das Verhältniss der geschmolzenen Mischung ist also unverändert in die Lösung übergegangen. — Mit dieser geschmolzenen Mischung aus gleichen Atomen Gyps und Aetzkalk (welche wie die meisten anderen Mischungen nach den bis dahin mitgetheilten Erfahrungen oft steinhart geworden, zuweilen unter Wasser erweichte) sind nun die Versuche in Bezug auf den Einfluss des Kornes angestellt.

Ein Theil wurde im Mörser nur gröblich zerrieben, etwa wie mittelfeiner Sand, ein anderer Theil noch feiner aber zu einem immer noch körnigen Pulver, ein dritter Antheil völlig mehlfein. Von jeder Probe sind dann 10 Gramme mit drei verschiedenen Mengen Wasser angemacht (nämlich mit 2,5 — 4 und 6 Kubikcentim.) und nach dem Abbinden in verschlossenen Gefässen zum Erhärten jede mit 150 Kubikcentim. Wasser übergossen worden. Nach 16 Stunden hatten alle Proben abgebunden und konnten als Täfelchen aus den Papierkapseln genommen, gemessen und dann in das Wasser gelegt werden, wo sie einen Monat verblieben. Nach Ablauf dieser Zeit nahm man sie heraus, bestimmte das aufgenommene chemisch gebundene Wasser, die spec. Gewichte, und verglich die Härte welche sie angenommen. Die gewonnenen Werthe in übersichtlicher Zusammenstellung sind folgende:



Korn	Wasser zum Anmachen, Kubikcentim.	Länge der Tafeln <sup>1)</sup> Centim.	Grad der Erhärtung	Chemisch gebundenes Wasser, Proc.	Specifisches Gewicht	
					ausschliessl.	einschliessl.
					der Poren	
Grob	2,5	4,5	sehr hart	24,13	2,899	2,089
	4,0	4,4		—	—	—
	6,0	4,4		—	—	—
Mittelfein	2,5	4,8	noch gut erhärtet	—	—	—
	4,0	4,9	etwas erhärtet	—	—	—
	6,0	5,0	noch schwäch. erhärtet	—	—	—
Mehlflein	2,5	5,5	noch schwäch. erhärtet	35,95	1,909	1,066
	4,0	6,0	noch schwäch. erhärtet	—	—	—
	6,0	6,7	ganz weich	41,16	1,675	0,681

In diesen Zahlen liegt Zweierlei vollkommen klar: nämlich dass unter sonst gleichen Umständen die Erhärtung abhängig ist zunächst von der Menge des Wassers beim Anmachen; dann und in weit höherem Grade von dem Korn der zerriebenen Masse. Wirken feinstes Korn der Masse und höchster Wasserzusatz zusammen, so folgt gänzliche Erweichung mit stärkster Aufquellung. Bei dem nächst gröberen, also mittleren Korn unter Mitwirkung von vielem Anmachwasser, erfolgt einige Verminderung der Härte, keine Erweichung, der Einfluss der Menge des Anmachwassers ist schon mehr beschränkt; bei wenig Anmachwasser giebt dieses mittlere Korn schon normale Härte. Beim groben Korn verschwindet der Einfluss der Menge des Wassers beim Anmachen ganz, es ist überall gleiche Härte. — Wird eine derartige Masse, wie diess jeder Gypsgiesser vom gewöhnlichen Gyps weiss, mit viel Wasser angemacht, so entsteht ein sehr poröser, wird sie mit wenig Wasser angemacht, ein dichter und viel festerer Guss. Nach dem Abbinden, wo die Theilchen nur eben angefangen haben aneinander zu haften, saugt der lockere Guss beim Einlegen in Wasser natürlich mehr Wasser ein als der dichte und die Hydratbildung wird, da das Wasser andererseits bei der Feinheit des Kornes auf eine grosse Oberfläche wirkt, mit Nachdruck und grosser Vollständigkeit von statten gehen. Nachdem in der ersten Zeit des Einlegens die Theilchen sich dadurch noch etwas mehr verkitten, sind die Poren der Masse nach einiger Zeit nicht mehr hinreichend das voluminösere, sich fort und fort bildende Hydrat aufzunehmen; es erfolgt Sprengung der anfänglichen Verkittung, Quellen, Treiben, Erweichen. Diese sprengende und treibende Kraft ist um so grösser, als bei der Bildung des Hydrates eine grosse Menge Wasser gebunden wird (41,16 Proc.) und dabei gar keine

1) Die anfängliche Länge der Tafelchen nach dem Abbinden und vor dem Einlegen in Wasser war durchweg 4,3 Centimeter.

Zusammenziehung stattfindet, denn das spec. Gewicht des Hydrates berechnet sich aus den Bestandtheilen, vorausgesetzt dass keine Zusammenziehung stattfindet, auf 1,671 und ist in Wirklichkeit 1,675; jeder Kubikcentim. Cementmasse nimmt, nachdem er sich in Hydrat verwandelt hat, 1,98 Kubikcentim. ein, also so gut wie den doppelten Raum. — Je gröber das Korn der angemachten Masse und je geringer die Menge des dazu verwendeten Wassers ist, desto weniger wird davon chemisch gebunden und um so grösser ist die Härte. Bei der ersten Probe der Tabelle sind z. B. nur 24,13 Proc. oder  $\frac{3}{8}$  von dem Wasser der letzten Probe gebunden. Nach dieser sehr bezeichnenden Thatsache ist die Erhärtung zwar von der Aufnahme von Hydratwasser bedingt, aber sie steht in keinem geraden Verhältniss mit der Menge desselben. Die Aufnahme des vollen Betrages von Hydratwasser ist sogar entschieden nachtheilig. Bei dem groben Korn ist die Oberfläche auf welche das Wasser einwirkt verhältnissmässig klein, das Wasser gelangt nicht mehr zu den innersten Theilen der Körner, die Hydratbildung erstreckt sich nur auf die Aussentheile, sie genügt nur die Körner zusammenzukitten und indem sie in den Zwischenräumen der Körner nicht so massenhaft stattfindet, giebt sie keinen Anlass zum Treiben und Sprengen. — Merkwürdig genug ist bei den Proben aus grob zerriebener Masse das spec. Gewicht (2,899) merklich grösser gefunden als das aus den Bestandtheilen berechnete (2,127); es tritt also in diesen eine Verdichtung ein, und ist um so weniger Grund zum Treiben und Quellen.

Einige damit verwandte Erscheinungen dienen zur weiteren Aufklärung der Sachlage. Eine Probe der obigen mehlfeinen Masse, nach dem Anmachen und Abbinden in Wasser gelegt, aber nur so lange dass das Quellen noch nicht angefangen hatte Platz zu greifen, nämlich drei Tage, war äusserst homogen, völlig fest und enthielt 19,48 Proc. Wasser. Dieselbe mehlfeine etwas angefeuchtete Masse, in einen starken kegelförmigen Messingring (Kapellenform) eingeschlagen und nach dem anderen Tag 6 Wochen lang damit in Wasser gelegt, hatte keine Spur von Treiben gezeigt und ein steinfestes, sehr homogenes, völlig dichtes Gefüge erlangt. Die Wasseraufnahme betrug im Mittel von zwei Versuchen 16,59 Proc. bei einem spec. Gewicht von 3,116. Zwei Glasröhren von etwa 8 Centim. Länge bei 6 Millimeter Weite und 1 Millim. Wandstärke wurden mit steifem Brei aus der gepulverten obigen Masse und Wasser angefüllt, die eine mit gröblich zerriebener, die andere mit mehlfeiner Masse. Nach der Abbindezeit senkte man beide oben und unten offene Röhren unter Wasser: die mit grob zerriebener Masse hatte sich nach 14 Tagen unverändert erhalten, die mit mehlfeiner Masse war am vierten Tag in mehrere 2 bis 6 Millim. breite, regelmässige Längestreifen gesprengt. Also in jenem Fall kein erheblicher, in diesem Fall ein bedeutender äusserst gleichmässiger Druck in der Richtung des Radius. In beiden Röhren hatte die Masse steinharte glatte Stängelchen gebildet, die gröbere Masse conglomeratartige, die feinere ganz homogene spiegelglatte vom schönsten Ansehen. Man kann also auch aus der feinsten Masse die dichtesten Güsse erhalten, wenn man ihr den Raum zum Aufquellen mechanisch streitig macht und damit der Hydratbildung quantitativ eine bestimmte Schranke

setzt. Man erhält ebenso harte Massen, wenn man die Hydratbildung unterbricht, sobald sie bis zu dieser Schranke fortgeschritten ist. Die so theilweise hydratisirten, aber gänzlich versteinerten Massen erhalten sich an der Luft und erhärten weiter durch Anziehen von Kohlensäure. Ein und derselbe chemische Process der Bindung von Wasser kann sonach, je nach Ausdehnung und Richtung die man ihm giebt, zur Erhärtung der betreffenden Massen oder zum Gegentheil führen.

Aus der vorstehenden Arbeit ergeben sich nun folgende praktische Gesichtspunkte. Zunächst empfehlen sich Mischungen von beiläufig gleichen Atomen beider Bestandtheile, innigste gleichförmigste Mischung, Erhitzen der Mischung bis zur Weissglut, d. h. beginnendem oder völligem Fluss. Ob man am zweckmässigsten gebrannten, gelöschten oder rohen Kalk anwendet, hängt von Proben im Grossen, sowie von der geschäftlichen Calculation ab. Ebenso die Wahl der Ofenconstruction. In dieser Beziehung ist zu bemerken, dass die zu glühende Mischung, in Ziegeln oder Knollen geformt, unmittelbar in den Brennstoff eingelegt und durchgesetzt werden kann; nur wären dabei die Mischungsverhältnisse und Temperaturen zu wählen, bei denen sie nicht in Fluss, sondern nur zur Sinterung kommt. Statt Gyps können gut verwitterte Sodarückstände verwendet werden, wie ein besonderer Versuch gezeigt hat. — Ferner wäre der Grad der Zerkleinerung der geglühten Masse durch Proben mit verschiedenen Siebnummern festzustellen; am entsprechendsten dürfte ein noch gelind sandig anzufühlendes Korn mit Beimischung von einem gewissen Betrag mehlfeiner Masse sein. — Beim Anmachen ist ein Ueberschuss von Wasser zu vermeiden. Beim Erhärten durch Einlegen der abgebundenen Masse in Wasser ist der rechte Zeitpunkt festzuhalten, ein Verbleiben im Wasser über das Maass der vollen Härte immer nachtheilig. Wo es irgend angeht, wird man besser fahren die Erhärtung nicht durch Eintauchen, sondern nur durch längeres Feuchterhalten zu bewerkstelligen. Der Cement von Gyps und Kalk ist für eigentliche Wasserbauten, da wo er von Wasser bespült wird, weniger an seinem Platz, wol aber wo man nur mit Feuchtigkeit zu thun hat. Vorzügliche Dienste dürfte, nach dem Verf., dieser Cement als Stuck leisten, wobei ihm sein ansprechender Ton, sein schönes Korn, seine grosse Festigkeit, Politurfähigkeit, namentlich auch seine Fähigkeit zur Seite steht, alle Farbenzusätze zu vertragen, soweit seine alkalische Reaktion nicht im Wege steht. Güsse von gewöhnlichem Gyps, ohne Zweifel auch Mörtelverputz, lassen sich sehr gut mit diesem Cement in dünnen Ueberzügen (etwa 2 Millim.) gleichsam furnüren. Der Ueberzug wird in diesem Fall besonders hart, haftet fest und blättert niemals ab.

Im innigsten Zusammenhange mit der vorstehenden Abhandlung steht eine weitere Arbeit Fr. Schott's<sup>1)</sup> über hydraulische Eigenschaften des in der Glühhitze behandelten Gypses, über welche erst im nächsten Berichte referirt werden kann. — Mittheilungen

<sup>1)</sup> Fr. Schott, Dingl. Journ. CCII p. 355—364.

über Scott's Cement bringen ferner die Chemical News<sup>1)</sup> und Abel<sup>2)</sup>.

J. W. Gunning<sup>3)</sup> giebt an, dass der Gyps auch schon im Dampfbade (also noch unter 100°) sein Krystallwasser vollständig verliert, wenn auch nur langsam, 1 Grm. z. B. frühestens in 40 Stunden. Der Gyps war dargestellt durch Füllen von Chlorcalcium mit verdünnter Schwefelsäure und Waschen mit schwachem Alkohol.

C. A. M. Balling<sup>4)</sup> stellte Versuche an zur Fabrikation von Cement aus Grünstein, die gute Erfolge gaben. Der zur Verwendung genommene Grünstein war ein Diabas vom Augustschacht in Drkolnov und bildete eine dunkelgefärbte feinkörnige Varietät, welche enthält: 2,60 kohlensauen Kalk, 1,00 kohlensaure Magnesia, 16,80 Eisenoxyd, Eisenoxydul mit wenig Thonerde und 79,25 Silicate. Die zu der Cementbereitung benutzten Kalksteine enthielten 97,00 und 97,05 kohlens. Kalk, 0 und 1,41 kohlens. Magnesia, 2,00 und 1,40 Eisenoxyd und Thonerde und 1,00 und 0,22 Kieselerde. Der Kalk wurde gebrannt, dann abgelöscht und in den dicken Kalkbrei der Diabas möglichst gleichförmig eingerührt; aus dem Gemenge wurden Kugeln geformt, diese getrocknet und endlich gebrannt. Hierzu bedient man sich wegen der leichten Schmelzbarkeit des Diabas einer längere Zeit andauernden nicht zu hohen Temperatur und führt die Operation in hessischen Tiegeln aus. Der beste Cement wurde erhalten, wenn man 3 Gewichtstheile gebrannten Kalk mit 2 Gewichtstheilen Diabas mengte, welches Gemenge auf 68—70 Theile Kalk und die in Säuren löslichen Bestandtheile des Diabases zusammen 30—32 Proc. Silicate enthält. Das fertige Produkt erschien in Folge seines grösseren Eisengehaltes dunkler gefärbt, als die im Handel vorkommenden Cemente, erwärmte sich mit Wasser gar nicht, zog sehr bald an, brauchte indess längere Zeit, um ganz zu erhärten. Nach einigen Tagen war die Erhärtung unter Wasser vollständig. Aus diesem Cement geformte Tafeln von etwa 2 Linien Dicke konnten nach dieser Zeit nur mit Anstrengung gebrochen werden, und zeigten einen gleichartigen, dichten und steinähnlichen Bruch; mit Sand von 1—1½ Linien Durchmesser Korngrösse zu Mörtel angemacht, verhält sich der Cement ebenso, der Mörtel wird bald fest und unter Wasser ebenfalls sehr hart. Der Cement verträgt aber nur zwei Volumina dieses Sandes gut, das dreifache Volumen davon aber minder. Hiernach zeigt sich, dass die Grünsteine zur Erzeugung von Cement ganz gut verwendbar sind. Noch besser würden sich die Trachyte und Phonolithe eignen, weil beide weniger magnesiahaltend sind.

Mörtelmühle mit selbstthätigem Entleerungsapparat. Fig. 72 und 73 zeigen im Aufriss und Grundriss die Construction einer

1) Chemic. News 1871 Nr. 618 p. 153; Polyt. Centr. 1871 p. 1451.

2) Abel, Monit. scientif. 1871 p. 722.

3) J. W. Gunning, Maandbl. 1870 Nr. 3 p. 16; Chem. Centralbl. 1871 p. 148.

4) C. A. M. Balling, Oesterreich. Zeitschrift 1871 XIX p. 224; Polyt. Centralbl. 1871 p. 1252; Chem. Centralbl. 1871 p. 602.

Mörtelmühle mit selbstthätigem Entleerungsapparate, welche den Herren John Fletcher, John Fletcher jun. und William Fletcher <sup>1)</sup> zu Manchester patentirt ist. In diesen Figuren bedeutet *a* die Grundplatte, *b* die Mittelaxe und *c* die Seitenständer der Maschine; *e* ist der rotirende

Fig. 72.

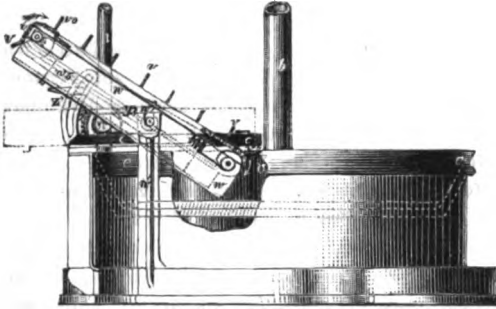
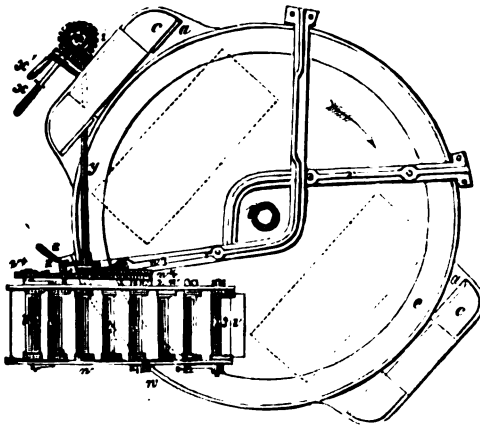


Fig. 73.



Trog, welcher entweder auf Frictionsrollen gelagert ist, oder sich auf einer V-förmigen oder ebenen Bahn mit Flantsche im Kreise bewegt. *i* ist die senkrechte Welle zur Ertheilung der Umdrehungsbewegung an den Trog *e*; und *r* sind die Arme, an welche die gewöhnlichen Kratzer in der üblichen Weise befestigt sind. An der einen Seite sind zwei endlose Riemen oder Ketten *v*<sup>0</sup> mit Schaufeln oder Kratzern *v* angebracht, welche über die Rollen *v*<sup>1</sup> an den Wellen *v*<sup>2</sup> und *v*<sup>3</sup> laufen; die Welle *v*<sup>2</sup> liegt in festen Lagern an den Seiten der Rinne *w*, die Welle *v*<sup>3</sup> aber in stellbaren Lagern, deren Position durch Stellschrauben so geändert werden kann, dass die endlosen Ketten oder Riemen stets gespannt bleiben. Die Rinne *w* ruht auf Zapfen in dem Lager *w*<sup>1</sup> an der Grundplatte, und in dem Lager *w*<sup>2</sup> an dem Arme *r*,

oder in andern passenden Trägern. Der Boden der Rinne liegt ein wenig oberhalb der Kante des rotirenden Troges *e*, und die endlosen Ketten *v*<sup>0</sup> werden in diesem Falle von der Welle *i* aus durch das konische Rad *i*<sup>'</sup> getrieben. Die Nabe des Rades *i*<sup>'</sup> ist mit Kuppelungsklaue versehen, und auf der Welle *i* gleitet ein Kuppelungsmuff *i*<sup>2</sup> mittels Nuth und Feder, welcher durch die Rückhebel *x* gehoben und gesenkt werden kann. Das Rad *i*<sup>'</sup> greift in das Rad *y* an der horizontalen Welle *y*<sup>1</sup>, an welcher sich noch das Kettenrad *y*<sup>2</sup> befindet; die Kette *y*<sup>3</sup> liegt über diesem Rade weg und treibt ein zweites Kettenrad *w*<sup>3</sup>, welches lose an dem einen Zapfen der Rinne *w*

1) Engineering 1870 Nov. p. 389; Polyt. Centralbl. 1871 p. 27.

steckt. Mit diesem Rade  $w^3$  ist ein ähnliches Rad  $w^4$  verbunden, durch welches die Welle  $v^2$  mittels der Kette  $v^0$ , welche über die Rolle  $v^4$  an der Welle  $v^3$  weggeht, in Bewegung gesetzt wird. Die Kratzer  $v$  bestehen aus dünnen Metallblechen, die an Stützen angeschraubt sind, welche mit den Ketten  $v^0$  vernietet sind; die Schrauben gehen durch Schlitz in den Blechen, um letztere adjustiren zu können. Die Figuren stellen die einzelnen Theile in der Stellung dar, welche sie einnehmen, wenn das innere Ende der Rinne  $w$  niedergedrückt ist, bis es beinahe den Boden des rotirenden Troges  $e$  berührt, in welcher Stellung dieselbe durch die Knebelmutter  $z$  festgehalten wird, die sich auf einen Bolzen schraubt, welcher durch den Schlitz der segmentförmigen Platte  $z'$  an dem Gestelle hindurch geht. Die Kratzer  $v$ , welche sich nun in der Richtung des Pfeiles (Fig. 72) bewegen, nehmen den Mörtel aus dem Troge  $e$  durch die Rinne  $w$  empor, aus deren oberem Ende derselbe in ein passendes Gefäß oder auf den Erdboden fällt. Sobald der Trog  $e$  entleert ist, löst der Wärter die Mutter  $z$ , und bringt die Rinne in horizontale Stellung, wie in Fig 72 punktirt angedeutet ist; sodann rückt er die Kuppelung an der Welle  $i$  aus, und hält den gleitenden Muff  $i^2$  mittels des Stützhebels  $z'$  gehoben, welcher sich gegen die Hebel  $x$  anlegt. Es ist klar, dass die Transmission zur Bewegung der Kratzer  $v$  beträchtlich verändert werden kann, ebenso wie die Gestalt der Kratzer selbst entsprechend dem zu behandelnden Materiale Modifikation zu erleiden hat. Beim Entleeren von flüssigen Massen mögen Schaufeln oder Eimer anstatt Kratzer angewendet werden, und die Rinne  $w$  kann unter irgend einem Winkel mittels der Knebelmutter  $z$  und des Führungsbolzens  $z'$  eingestellt werden, um den oberen Theil des im Troge enthaltenen Materiales zu entfernen, ohne den Bodensatz anzurühren.

O. Cech <sup>1)</sup> (in Prag) bespricht ausführlich den im vorigen Jahresberichte beschriebenen Steinmann'schen Kalkofen mit Gasfeuerung <sup>2)</sup> und rühmt dessen Vorzüge. In einer späteren Notiz <sup>3)</sup> sagt er, dass dieser Gaskalkofen nur als Siemens'scher Kalkofen unter die neuesten und besten Erscheinungen der Kalkindustrie einzureihen sei.

Ein für die theilhaftigen Kreise interessantes Gutachten über die Tauglichkeit des Ringofens zum Brennen von Cement gab Ziurek <sup>4)</sup> ab.

A. Scheurer-Kestner <sup>5)</sup> versuchte die von H. Deville und Desnoyers <sup>6)</sup> empfohlene Gaize zur Darstellung von Wasserglas durch einfaches Kochen der Erde mit Natronlauge darzustellen, in ähnlicher

1) O. Cech, Dingl. Journ. CXCVIII p. 501.

2) Jahresbericht 1870 p. 327.

3) Dingl. Journ. CC p. 144.

4) Ziurek, Türschmidt's Notizblatt 1871 p. 109—127.

5) A. Scheurer-Kestner, Compt. rend. LXXII p. 767 u. 769; Monit. scientif. 1871 p. 512; Bullet. de la soc. chim. 1871 Janvier-Mars p. 18; Chemic. News 1871 Nr. 607 p. 21.

6) Jahresbericht 1870 p. 320.

Weise, wie v. Liebig<sup>1)</sup> aus der Lüneburger Infusorienerde Wasserglas zu bereiten vorgeschlagen hat. Es gelang jedoch nicht, ein genügend mit Kieselsäure gesättigtes Wasserglas zu erhalten; das erzielte Produkt bestand nämlich aus

Kieselerde	68,7
Natron	31,3
	<hr/> 100,0

während das käufliche Silicat von guter Qualität aus

Kieselerde	76,0
Natron	24,0
	<hr/> 100,0

zusammengesetzt ist.

J. Stingl<sup>2)</sup> (im Laboratorium des Herrn Prof. Alex. Bauer in Wien) analysirte ein von Australien unter dem Namen „nativer Meerschäum“ bekanntes Mineral. Dasselbe findet sich in N. S. Wales in der Nähe der Heads von Port Jackson und erscheint als eine gelblich weisse poröse Masse von gleichem Korne, oberflächlich stellenweise braunroth gefärbt. Die Dichte beträgt 1,899. Die Analyse ergab, dass dieses Mineral der Hauptmasse nach aus Kieselsäure besteht und daneben nur unbedeutende Mengen von Thonerde, Eisenoxyd, Magnesia und Natron, ferner Wasser und etwas organische Substanz enthält. Die Bezeichnung „nativer Meerschäum“ erscheint daher als unpassend, da ja dieser ein hauptsächlich aus kieselsaurer Magnesia bestehendes Mineral ist; dagegen ist es ganz gerechtfertigt, dieses Produkt als Kieselsinter oder als Tripel zu bezeichnen, was auch durch die Resultate der quantitativen Analyse vollkommen bestätigt wird. Diese wurde nach den gewöhnlich gebräuchlichen Methoden durchgeführt. Die Kieselsäure wurde sowol direct durch Aufschliessen mit kohlensaurem Natron-Kali unter Berücksichtigung der bekannten Vorsichtsmaassregeln, als auch indirect mittelst wässriger Flusssäure bestimmt. Das hygroskopische Wasser wurde bei 100° C. und das chemisch gebundene Wasser durch Glühen und directes Wägen im Chlorcalcim-Rohre bestimmt. Zum Behufe der Beurtheilung der Menge der organischen Substanz wurde eine Kohlenstoffbestimmung vorgenommen. Eisenoxyd, Thonerde, Magnesia und Natron wurden in einer durch Flusssäure aufgeschlossenen Partie quantitativ bestimmt.

Kieselsäure	89,46
Eisenoxyd	0,45
Thonerde	1,43
Magnesia	0,85
Natron	0,29
Wasser, bei 100° C.	3,95
Wasser, bei Glühhitze	3,18
Kohlenstoff der organischen Substanz	0,36
	<hr/> 99,97

1) Jahresbericht 1856 p. 93.

2) J. Stingl, Dingl. Journ. CXCIX p. 407; Türschmidt's Notizbl. 1871 p. 161; Chem. Centralbl. 1871 p. 247.

Die Kieselssäure ist in diesem Mineral in der löslichen Modification enthalten, da sich dasselbe in Kalilauge von der Dichte 1,35 beinahe vollständig auflöst. Beim Kochen des Mineralen mit einer concentrirten Lösung von Soda können jedoch nur 19,2 Proc. der vorhandenen Kieselssäure gelöst werden. Dieses Material könnte daher wol ein Rohmaterial zur Wasserglasfabrikation liefern.

Glimmer und Glimmerfabrikate<sup>1)</sup>. Im Jahre 1865 führte Max Raphael<sup>2)</sup> (in Breslau) zuerst in Deutschland, einen neuen Industriezweig ein, der rasch die allgemeine Anerkennung des Publicum erlangt hat, nämlich die Industrie der Glimmerwaaren. Letztere werden in dem gewöhnlichen Geschäftsverkehr verschiedentlich benannt, als Glimmer-, Mica- und Marienglas-Waaren. Die Bezeichnung Marienglas für den Glimmer ist jedoch eine ganz falsche, da derselbe mit dem Marienglas (bekanntlich reinem Gyps) nur im rohen Zustand dem äussern Ansehen nach einige Aehnlichkeit hat, sonst aber beide Körper so verschieden von einander sind, dass es fast unerklärlich ist, wie diese falsche Benennung sich hat einschleichen können. Aus dem Glimmer werden vielfältige Gegenstände gefertigt, über welche wir nachstehend einen kurzen Ueberblick geben.

Cylinder für Gas- und Petroleumlampen. Der Vortheil dieser Cylinder besteht darin, dass dieselben der grössten Flammenhitze ausgesetzt werden können, ohne zu springen, und dabei dem schönsten Glase an Klarheit gleich stehen. Die Cylinder werden in allen gangbaren Dimensionen und Grössen angefertigt. Anfänglich machte die Zusammensetzung des Glimmers zu Cylindern Schwierigkeiten, da derselbe die Eigenschaft besitzt, immer wieder in seine natürliche flache Lage zurücktreten zu wollen. Seit den letzten Jahren und nach vielfältigen Versuchen ist man aber jetzt so weit gekommen, eine tadellose Arbeit herzustellen. Besonders Gascylinder von Glimmer verbreiten sich immer mehr und verdienen auch wirklich volle Empfehlung; dieselben brauchen nur alle 2—3 Wochen gereinigt zu werden, das Reinigen ist leicht und die Dauer dieser Cylinder ist durchschnittlich zwanzig Mal so gross, wie die von Gascylindern. Glimmercylinder für Petroleumlampen sind nur praktisch und mit Vortheil anwendbar bei Flachbrennern, für Rundbrenner jedoch noch mangelhaft. Da der Cylinder der Petroleumlampe beim Reinigen und beim Anzünden öfterer in die Hand genommen werden muss, wie dies bei den Gascylindern nöthig ist, so ist es erforderlich, dem Dienstpersonal bei der Behandlung einige Vorsicht anzuempfehlen. Blaker (Rauchfänger) werden mittelst Federn, welche an denselben angebracht sind, auf die Cylinder und Glasschalen befestigt, für Lyrallampen werden auch Blakers zum Hängen angefertigt. Diese Rauchfänger, bestimmt, das Schwärzen der Decken zu verhüten, gewähren einen hübschern Anblick, als die früheren Metallrauchfänger, werden beim Brennen nicht schwarz und geben keinen Geruch von sich, wie dies bei den lackirten Metallrauchfängern der Fall ist. Dieselben haben noch den grossen Vortheil, dass, wenn die Flamme nahe die

1) Vergl. Jahresbericht 1869 p. 374.

2) Deutsche Industriezeit. 1871 p. 67.



Decke berührt, diese weder schwarz wird noch anbrennen kann, da der Glimmer ein schlechter Wärmeleiter ist. Die Blaker haben sich sehr gut eingeführt und, wo dieselben einmal angebracht waren, als unentbehrlich herausgestellt. Da sie sich ohne besondere Vorrichtung sowohl an Cylindern wie Glasschalen anbringen lassen, so haben sie die Metallrauchfänger fast ganz verdrängt. Die Blaker werden in 20 verschiedenen Mustern angefertigt. Lampenschirme für jede Art von Beleuchtung, aus Carton mit einer unverbrennbaren Krone aus Glimmer, verhüten das Anbrennen des Schirmes, werfen ein schönes Licht nach unten und erhellen durch die durchsichtige Krone dennoch das Zimmer. Mit Anwendung der verschiedenen Sorten Halter, welche die Raphael'sche Fabrik ebenfalls liefert, ersetzen diese Schirme vollständig einen Glasschirm oder eine Glasglocke. Die Lampenschirme sind einer der Hauptartikel für die Glimmerindustrie geworden und werden besonders nach Ländern exportirt, in denen die Glaspreise hoch sind; sie lassen sich zu 200 bis 300 Dutzend in eine kleine leichte Kiste fast ohne jegliche Emballage verpacken und es kann bei ihnen natürlich der Bruch nicht vorkommen, wie dies bei Glas der Fall ist. Diese Lampen- und Lichtschirme werden in 110 verschiedenen Sorten bis zu den elegantesten Mustern angefertigt; es wurden von ihnen im Jahre 1870 nicht weniger als 50,000 Stück abgesetzt. In neuerer Zeit ist es auch gelungen, einen Schirm zu offenen Gasflammen, statt der bisherigen Glasschalen, anzufertigen. Obgleich diese Schirme erst seit 3 Monaten im Verkehr erschienen sind, so haben dieselben doch bereits einen ausserordentlichen Anklang gefunden, und da vielleicht 10mal so viel offene Gasflammen als Argandbrenner verwendet werden und bisher kein Schirm für offene Flammen existirte, so wird der Absatz in diesen Schirmen sicher in Zukunft noch einen bedeutenden Aufschwung nehmen. Bei sämmtlichen Schirmen für Gas, wie für Petroleum und Oel lassen sich herunterhängende Klappen (Baldachin) anbringen, welche die Flamme des Lichtes verdecken, ohne letzteres zu beeinträchtigen, und die Augen schonen, so dass sie von Augenärzten besonders empfohlen werden. Colorirte Lampenschirme und Lichtschützer mit einer Agraffe ermöglichen einen Theil des Lichtes zu verdunkeln, wo dies zum Schutz der Augen gewünscht wird, und gewähren durch die reizenden Landschaften und anderen Sujets einen schönen und freundlichen Anblick. Colorirte Fensterbilder in Grössen von 8—65 Centimeter, in Landschaften, Genrebildern, Heiligenbildern etc., erscheinen wie die schönste Glasmalerei, haben ein 20fach geringeres Gewicht, wie letztere und zeichnen sich vor diesen dadurch aus, dass sie beim Herunterfallen nicht zerbrechen. Lichtschützer aus Glimmer, auf Kerzen gesteckt, verhüten das Verlöschen des Lichtes beim Herumgehen und sind auch im Freien zu benutzen. Schutzbrillen aus Glimmer für alle Arbeiter, deren Augen durch Einspringen von Splittern wie durch Hitze gefährdet sind. Besonders sind dieselben zu empfehlen für Holz- und Metallarbeiter, Metallgiesser, Bergleute, Steinschleifer, Steinklopfer, Eisenbahnschaffner, Glasschleifer etc. Dieselben werden in 6 verschiedenen Sorten angefertigt. Schiffscompassen und Windrosen werden ohne Glimmer fast gar nicht mehr gefertigt. Die Vorzüge des Glimmers für diesen Zweck bestehen

darin, dass derselbe eines der besten Isolirmittel ist und vom Temperaturwechsel nicht beeinflusst wird, sowie endlich in seiner Leichtigkeit und Durchsichtigkeit. Glimmerscheiben zum Einsetzen in Bäckeröfen und eiserne Ofenthüren haben den Vortheil, dass sie die grösste Hitze und gleichzeitig Zug aushalten, ohne zu springen, und gestatten das Feuer zu beobachten, ohne dass die Thüre geöffnet zu werden braucht. In Breslau ist fast kein Backofen ohne eine derartige Scheibe mehr zu finden. Die Bäcker, die sonst fast täglich eine oder mehrere Glasscheiben brauchten, kommen jetzt 6—12 Monate mit einer Glimmerscheibe aus. Glimmerplättchen zum Decken von Photographien in verschiedenen Grössen. Das Bild erhält durch dieses Deckblatt einen schönen Glanz und wird vor Verletzung geschützt. Auch lassen sich diese Scheiben in Photographie-Albums ohne besondere Vorrichtung leicht einstecken. Glimmerabfälle, die bei der Fabrikation in verschiedenen Sorten entstehen und nicht theuer sind, lassen sich zu vielen Zwecken benutzen. In neuerer Zeit hat man davon Brokate<sup>1)</sup> angefertigt. Ueber das Färben des Glimmers (mit transparenten Anilinelacken) verbreitet sich F. Springmühl<sup>2)</sup>.

Nach den Mittheilungen von E. Dollfuss<sup>3)</sup> (in Chemnitz) bringt unter dem Namen Stahlbronce die Farbenfabrik von Friedrich Rotter in Amberg ein Produkt in den Handel, welches als neue Art Metallbrokat gelten soll. Diese Stahlbronce erscheint als gröberes oder feineres Pulver von schwarzer bis stahlgrauer Farbe und besitzt einen sehr hohen metallischen Glanz, der namentlich bei den gröberen Sorten hervortritt. Rotter liefert seine neue Bronze zum Preis von 1 fl. rhein. pro Pfund und empfiehlt ihre Verwendung für alle diejenigen Zwecke, wozu bisher Metallbrokate gebraucht wurden, da sie eine Nüance besitzt, welche bei den bisher üblichen Brokaten noch nicht vertreten war. Die neue Bronze besteht aus pulverisirtem Eisenglanz oder sogenanntem Eisenglimmer, welcher bekanntlich in manchen krystallinischen Gebirgsarten, wie Granit und Trachyt, in ziemlicher Menge auftritt, und ist das Rotter'sche Fabrikat aus Eisenglanz vom Fichtelgebirge bereitet. In der Nähe der Dörfer Neubau und Fichtelberg im bayerischen Fichtelgebirge befinden sich ziemlich ansehnliche Gruben auf Eisenglanz, welche früher von der Regierung zu Zwecken der Eisensfabrikation abgebaut wurden, doch ist gegenwärtig wegen des zu theuer zu beschaffenden Brennmaterials der Grubenbetrieb, sowie die Verhüttung seit mehreren Jahren sistirt. Bereits im Jahre 1867 wurde von einer Chemnitzer Zeugdruckerei der gepulverte fichtelgebirgische Eisenglanz zu Druckzwecken auf Webstoffe benutzt und damit auf wollenen Unterrocksstoffen (sogenannten Moreens), sowie auf Schussammet sehr hübsche und neue Effecte erzielt. Der Druck fand einige Zeit als Modeartikel nicht unbedeutenden Anklang, konnte sich aber wegen seiner nur sehr geringen Haltbar-

1) Ueber Glimmerbrokate siehe Deutsche Industriezeit. 1871 p. 404.

2) F. Springmühl, Dingl. Journ. CC. p. 224.

3) Deutsche Industriezeit. 1871 p. 487. (Vergl. Dingl. Journ. CC p. 418; Polyt. Centralbl. 1871 p. 917.)

keit nicht lange erhalten. Wenn man Eisenglanz sehr fein pulverisirt, so verliert er vollständig seinen Glanz und bildet zuletzt ein braunrothes Pulver ohne jeden Lüstre; es konnte deshalb für Druckzwecke nur ein gröbliches Pulver verwendet werden, welches indess aber auch weniger Halt auf dem Stoffe hatte. Der Druck geschah dadurch, dass man eine Lösung von Kautschuk in Benzol auf den Stoff vordruckte und hierauf denselben mit dem Eisenglanzpulver bestäubte; dasselbe blieb auf den bedruckten Stellen kleben, während das überschüssige Pulver durch vorsichtiges Abkehren mit einem weichen Besen entfernt wurde. Hierauf trocknete man die bedruckten Stoffe in der Wärme und gab ihnen hiernach eine scharfe kalte Presse, wodurch der Druck etwas an Rauigkeit verlor (Eisenglanz hat die Härte von 6 bis 6,5). Wie bereits gesagt, hatte aber dieser Druck sehr wenig Halt und blätterte an denjenigen Stellen, die einer wiederholten Reibung unterworfen waren, leicht ab; er war bei weitem weniger haltbar als der mit Anwendung der unechten Metallbrokate, Gold- und Silberbrokat, auf ähnliche Weise auf Webstoffen erzeugte Druck. — Ein späterer Versuch, das Eisenglanzpulver in die Blumenfabrikation zum Bestreuen von künstlichen Blumen und Blättern einzuführen, scheiterte einestheils daran, dass die Mode zur Zeit wenig Neigung für derartige Effecte hat, andernteils auch an dem Grunde, weil dieser Körper mit dem zu diesem Zwecke bisher üblichen viel billigeren und glänzenderen Bleiglanz kaum concurriren kann, und dürfte letzterer Umstand der Verwendung des Eisenglanzes für Decorationszwecke, sowie für Galanterie- und Papparbeiten ebenfalls wesentlich hinderlich sein.

### *Preisfragen*

#### *aus der Glasfabrikation und Thonwaarenindustrie.*

Der Verein zur Beförderung des Gewerbfleisses in Preussen hat für das Jahr 1871 folgende Preisfragen ausgeschrieben:

1) Die silberne Denkmünze oder deren Werth und ausserdem 500 Thlr. für die Herstellung eines Wandputzes für Ziegelmauern, dessen Eigenschaften folgende sein müssen: Der Wandputz muss fest auf den Ziegeln haften, unter den Einflüssen des Wetters eine ebene glatte Oberfläche bewahren und darf in der Sonne oder bei starkem Frost weder reissen noch mürbe werden oder abblättern. Um dieser Bedingung zu entsprechen, wird die Masse des Wandputzes namentlich zunächst der Oberfläche sehr dicht sein müssen. Der Wandputz muss gleichmässig durch die ganze Masse gefärbt sein. Der Preis kann etwa das Doppelte der Kosten unserer aus Kalkmörtel mit Oel- und Wasserfarben-Anstrich hergestellten Wandbekleidungen betragen. Die in mindestens zwei verschiedenen, sich für Facaden eignenden Sandsteinfarben einzureichenden Proben müssen auf einem aus Ziegeln gemauerten Stück Wand aufgetragen sein, mindestens 1 Quadratfuss Oberfläche haben und in je zwei gleichen Exemplaren eingesendet werden. Der Verein behält sich vor, die doppelt einzureichenden Proben längstens während eines Zeitraumes von zwei Jahren den verschiedenen Einwirkungen der Witterung auszusetzen, bevor die Ertheilung des Preises eventuell stattfinden kann.

2) Die silberne Denkmünze oder deren Werth und ausserdem 300 Thlr. für die Herstellung eines undurchsichtigen rothen Emails (Glasfluss) auf Gold, Silber, Kupfer oder Bronze. Dasselbe soll in verschiedenen Schattirungen dargestellt werden, nicht zu strengflüssig sein, beim Umschmelzen nicht schwarz oder braun werden oder sonst die Farbe verändern. Bei dem Glanzfliessen darf es keine unliche Haut zeigen. Die Motive für die Wahl dieser Aufgabe bestehen darin,

dass die bisher gebräuchlichen sogenannten rothen Glasflüsse mehr braun als roth sind und ein Glasfluss von lebhaft rother Farbe, welcher für Email-Arbeiten ähnliches leistet, wie das türkische Roth für gewebte Stoffe, erst eine genügende Mannigfaltigkeit bei Zusammenstellung der Farben gestatten würde.

3) Die silberne Denkmünze oder deren Werth und ausserdem 300—500 Thlr. für ein Verfahren, Linsen für optische Zwecke herzustellen, welches die bisher übliche Methode, nämlich Schleifen und Poliren, zum grössten Theil oder ganz durch eine bessere Methode ersetzt. Die mit dem neuen Verfahren erhaltenen Linsen müssen in optischer Beziehung sich ebenso vollkommen und brauchbar erweisen und atmosphärischen Einflüssen ebenso widerstehen, wie die mit dem bisher üblichen Verfahren hergestellten Linsen. Die Motive für die Wahl dieser Aufgabe sind folgende: Das bisherige Verfahren ist besonders für kleinere Linsen, wie sie für Mikroskop-Objective benutzt werden, mühsam und zeitraubend. Es ist zu erwarten, dass man durch Tropfen geschmolzener durchsichtiger oder gallertartiger Substanzen bedeutend schneller und billiger denselben Zweck erreichen könnte. Es würde das erlauben, die grossen zusammengesetzten Mikroskope leichter und billiger herzustellen.

4) Ein Honorar von 250 Thalern für eine concise, kritische, die Bedürfnisse der Industrie besonders berücksichtigende Bearbeitung des umfangreichen Materials über die Zusammensetzung der Cemente. Es sind bereits vielfache Untersuchungen über die Zusammensetzung der Cemente ausgeführt worden, welche zu verschiedenen Auffassungen über die Natur dieser Substanzen geführt haben. Die Lösung obiger Frage würde eine einheitliche Anschauung und mit dieser eine Hebung der betreffenden Fabrikation bewirken.

### *Literatur über Glasfabrikation, Keramik und Mörtel.*

1. Notizblatt des deutschen Vereins für Fabrikation von Ziegeln, Thonwaaren, Kalk und Cement. Unter Mitwirkung von Vereinsmitgliedern, redigirt von Alb. Türschmidt. Siebenter Jahrgang. 1., 2, und 3. Heft. Berlin 1871.

2. Deutsche Töpfer- und Ziegler-Zeitung. Redigirt von Alb. Türschmidt. II. Jahrgang 1871. Berlin.

Den zahlreichen Freunden des Herausgebers der beiden vorstehenden im Jahresberichte wiederholt besprochenen Zeitschriften über Keramik (Jahresbericht 1867 p. 418; 1868 p. 448; 1869 p. 378; 1870 p. 369) die Nachricht, dass Albert Türschmidt, der unermüdliche Förderer der Thonwaarenindustrie am 14. October 1871 in Berlin in noch nicht vollendetem 51. Lebensjahre gestorben ist. Der Fortgang der beiden Fachblätter ist gesichert.

3. K. Wilkens, Die Töpferei. Mit Atlas. Weimar 1870. B. C. Voigt.

Das vorliegende Buch ist eine der vorzüglichsten Schriften über Töpferei, die um so mehr empfohlen sei, als sie eine durchaus deutsche Originalarbeit ist, die sich von der französischen Schablone eines Brongniart und eines Salvétat gänzlich frei gemacht hat.

4. Paul Loeff, Patentirte Brennöfen. Anleitung zur Anlage der zweckmässigsten Brennöfen für Ziegel, Thonwaren, Kalk, Cement, Gyps. Berlin 1871. Kerskes & Hohmann.

Eine der Beachtung im hohen Grade würdige Broschüre, die eine specielle mit Zeichnungen begleitete Anleitung zum Bau der continuirlichen

5. Knapp, Fr. Lehrbuch der chemischen Technologie. Dritte umgearbeitete und vermehrte Auflage. Zweiter Band. Erste Abtheilung. Erste Lieferung. Braunschweig 1871. Fr. Vieweg und Sohn.

Die erste Lieferung der ersten Abtheilung des II. Bandes von Fr. Knapp's chemischer Technologie (vergl. Jahresbericht 1865 p. 419; 1867 p. 340; 1868 p. 365) enthält (auf 252 Seiten) eine Schilderung der Technologie des Glases, welcher als Anhang die Smalte beigemischt ist. Besonders eingehend sind in der vorliegenden Lieferung die Glasöfen, namentlich die mit Generatoren und die Siemens'schen Regeneratoren behandelt worden.

---

## V. Gruppe.

# Technologie der Nahrungsmittel.

### Getreide und Mehl.

Ueber die Enthülung des Weizens veröffentlichte A. J. Glas<sup>1)</sup> eine längere Abhandlung, die wir im Nachstehenden auszugsweise mittheilen: Es ist nun nahezu ein Jahrhundert verflossen, seit von einem amerikanischen Arzte in Pennsylvanien zuerst an die gänzliche Abschälung des Weizens gedacht wurde; und auch in Deutschland wurde es bei der allmäligen Verbesserung der Mahlmühlen bald augenfällig, dass der bei der Müllerei erhaltene grosse Verlust an Mehl nur durch ein gänzlich Abschälen des Kornes aufgehoben werden könne. Für diesen Zweck wurden zuerst zahlreiche theure und sinnreiche Maschinen erfunden, die meistens nach dem Abschabeprincip gebaut waren<sup>2)</sup>. Einige dieser Maschinen bewirkten, dass die Schalen von dem Korne abgeschabt wurden, bis die Körner alle von einerlei Grösse waren; die Schalen in den Rinnen des Kornes blieben jedoch unberührt, so dass immer noch der achte Theil der Schalen unentfernt blieb, während etwa 20 Procent des ganzen Gewichtes des Kornes abgeschabt waren. Doch wurden diese ungünstigen Resultate nur durch Experimente im kleinen Maassstabe erzielt. Aehnliche Resultate erhielt man auch durch Maschinen, welche nach anderen Principien gebaut waren. Es waren dies Maschinen mit rauen Oberflächen, denen von Zeit zu Zeit ein Quantum Körner zugeführt wurde, welches dann für eine gewisse Zeit der Wirkung dieser rauen Flächen ausgesetzt war; letztere sollten die Schalen zerstören. Eine theilweise Trennung konnte dadurch erzielt werden; dabei traten noch zahlreichere Schwierigkeiten auf, welche die Resultate noch ungünstiger ausfallen liessen. Es füllten sich nämlich die entstehenden Risse in dem eigentlichen Kornkörper

1) A. J. Glas, Zeitschrift des Vereins deutscher Ingenieure 1870 Nov. p. 688; Polyt. Centralbl. 1871 p. 95.

2) Vgl. M. Rühlmann, Allg. Maschinenlehre, Braunschweig 1865; Bd. II u. Fr. Kick, Die Mehlfabrikation, Leipzig 1871 p. 57 etc.

mit den von den rauhen Flächen abgearbeiteten Theilchen an und verringerten die Qualität des Mehls beträchtlich im Vergleich mit dem aus dem ungeschabten Getreide hergestellten. Könnte man selbst die Schwierigkeiten in dem mechanischen Theile der oben erwähnten Maschinen überwinden, um die Arbeit erfolgreich ausführen zu können, so bleiben doch noch diejenigen Schwierigkeiten, die aus der Form und der Bildung des Getreidekornes entspringen. Diese Schwierigkeit besteht in der Entfernung der Schalen aus den Rinnen des Kornes mittelst mechanischer Arbeit, was man nahezu als eine Unmöglichkeit bezeichnen könnte, da es kaum in einer anderen Weise geschehen dürfte, als jedes Korn längs der Rinne zu spalten und dann dem Abschälungsprocess zu unterwerfen. Es würde sich dadurch jedoch ein sehr grosser Verlust ergeben, weil die mehlhaltigen Theile um vieles weicher sind als die Schalen und desshalb von der leichtesten Reibung oder einer anderen Wirkungsweise zuerst angegriffen und zerstört würden. Ferner ginge die Embryo-Membrane, welche von so hohem Nahrungswerth ist, sowie ein grosser Theil des nahrhaftesten mehlhaltigen Theiles dabei verloren. Dieses zeigt deutlich, dass eine gänzliche Abschälung hierdurch nicht erfolgreich erzielt werden kann, da die übrigbleibenden und von den Hülsen gereinigten Körner selbst bei der besten Arbeit sich nicht höher als der Gries, wie er bei der österreichischen Mahlmethode (Hochmüllerei) hergestellt wird, herausstellen könnten, während letztere Methode nur wenig Kosten und geringe Arbeit im Vergleich zu denen einer gänzlichen Abschälung verlangt.

Man hat sich daher mit einer theilweisen Abschälung begnügt. Die Verfahrungsweisen derselben und die verschiedenen Vorrichtungen zu diesem Zwecke sind zu zahlreich, um sie hier berühren zu können, obgleich die angewendeten Principien zur Durchführung der Arbeit nur wenige sind und thatsächlich unter drei Gesichtspunkte gebracht werden können, nämlich: Theilweise Abschälung durch Centrifugalkraft; durch raue Flächen und Drahtbürsten, und durch Reibung zwischen den einzelnen Theilchen selbst. Von diesen ist die theilweise Abschälung mit Hülfe der Centrifugalkraft verbunden mit rauhen Flächen am meisten in Gebrauch, jedoch ist die Leistung dieser Vorrichtungen am wenigsten günstig, wie eine genaue Besichtigung des in einem solchen Apparate behandelten Weizens leicht zu erkennen giebt. Das Getreide, sobald es in den Apparat einfällt und der Wirkung der Centrifugalkraft ausgesetzt wird, wird durch dieselbe mit grosser Heftigkeit gegen die scharfen Oberflächen des Apparates geworfen, bei welcher Operation die Schalen des Getreides durchstossen, geritzt und theilweise aufgebrochen werden, während der eben erst abgeriebene Staub und Schmutz natürlich mit dem Getreide während des ganzen Processes in Berührung bleibt; die angegriffenen Theile werden mit diesem Staube und Schmutze angefüllt, auf welchen dann die weitere Einwirkung eine nur sehr geringe ist. Die Beschädigungen, welche das Getreide erhielt, verursachen ein zu frühes Losbrechen der Schalen unter den Steinen, die Schalen werden zum grossen Theil in kleine Stückchen vermahlen, wobei natürlich auch der Staub aus seinem bisherigen Versteck entfernt wird, passiren alsdann wegen ihrer Kleinheit den Beutel, und das Resultat ist, besonders bei der Flachmüllerei, ein

schwarzes und geringes Mehl. Bei der Hochmüllerei sind diese eben erwähnten Theilchen weniger nachtheilig. Bei dieser Methode ist nämlich der Gehalt an Mehl bei dem ersten Durchgange sehr unbedeutend, da der Hauptzweck darin besteht, einen grossen Procentgehalt von Gries zu gewinnen, welcher natürlich von den nachtheiligen Theilchen, wie sie oben angeführt wurden, fast frei ist; die kleine Quantität Mehl, welche bei dem ersten Durchgange gewonnen wird, ist jedoch durch diese Theilchen sehr beträchtlich verunreinigt.

Interessante praktische Resultate ergeben sich bei der Darstellung von Mehl aus Weizen, welcher mit solchen Maschinen behandelt war. Eine wohlgeschärfte und in der Geschwindigkeit gut regulirte Maschine producirt allem Anscheine nach sehr gut geschälten Weizen, während eine andere sehr stumpfe und abgenutzte Maschine nur eine geringe Menge Staub und Schmutz abgerieben zu haben schien; dennoch war das Mehl, welches aus dem in der letztgenannten Maschine behandelten Weizen gemahlen wurde, von besserer Qualität, als das aus dem zuerst behandelten Weizen dargestellte. Offenbar verletzte nämlich die frisch geschärfte Maschine das Getreide zu sehr und kratzte die Schalen so sehr auf, in welche sich alsdann der zugleich abgeriebene Staub und Schmutz einlagerte; dieser vermischte sich nachher bei dem Vermahlen des Kornes in Mehl mit demselben, wodurch der dunkle Schein und die geringe Qualität des Mehls verursacht werden; während die weniger scharfe Maschine das Korn nicht verletzt, sondern nur einfach abreibt und dadurch den Staub und Schmutz entfernt, wodurch eine Trennung des Grieses leicht und ohne ein so starkes Aufbrechen der Hülsen erzielt werden kann.

Die theilweise Abschälung mit Hülfe der Centrifugalkraft, wie sie zuerst erwähnt wurde, hat noch einen andern Nachtheil, der ohne Zweifel von keiner geringen Wichtigkeit für Mühlenbesitzer ist, und welcher darin besteht, dass die Kraft, die nöthig ist, die zugehörigen Apparate mit so hoher Geschwindigkeit zu treiben, sehr gross sein muss, obgleich die wirklich von demselben geleistete Arbeit sehr klein ist, da volle zwei Drittel der Kraft mehr für nachtheilige als gute Arbeit aufgewendet werden. Ein Drittel der Kraft, in einer directen Weise angewendet, würde ohne Zweifel dieselbe Menge nützlicher Arbeit thun, als zwei Drittel der Kraft mit Zuhülfenahme der Centrifugalkraft, einerlei, wie die Arbeit ausgeführt wird, ob das Getreide in einem Apparate herunterfällt oder aufsteigt; denn in jedem Falle muss die Geschwindigkeit gross genug sein, um dem Getreide eine schwingende Bewegung zu geben, damit es im ersten Falle lange genug in dem Apparate gehalten, und so einiger Effect auf dasselbe hervorgebracht wird, während es schnell durch sein eigenes Gewicht in den Apparat herunterfällt, im zweiten Falle ist die Geschwindigkeit, die nöthig ist, um das Getreide allmählig in dem Apparate aufsteigen zu machen, eben so gross als in dem ersten. Dies zeigte sich ganz augenscheinlich in grossen Mahlmühlen, die vor Kurzem in Oesterreich und Ungarn errichtet wurden, wo diese Apparate aufgegeben wurden und die alte Methode, die aus einem mit dem Namen Spitzgang bezeichneten Steinpaar besteht, wieder aufgenommen wurde, da eine Pferdestärke im Ver-



hältniss an nützlicher Arbeit eben so viel leistet, als drei Pferdestärken mit Hülfe der Centrifugalkraft. Ueberdies ist kein Grund vorhanden, das Getreide mit so grosser Kraft herum zu werfen, wenn das verlangte Resultat nur darin besteht, an der äusseren Haut so viele Reibung hervorzurufen, um die nachtheiligen Stoffe, welche nicht fest an dem Korne anhängen, entfernen zu können.

Die theilweise Abschälung vermittelt rauher Flächen und mit Drahtbürsten, obgleich sie ebenso schädlich in ihrer Wirkungsweise auf das Getreide ist und eine weniger vollständige Entfernung der Hülsen bewirkt, wurde der Einfachheit ihrer Details und der geringen Betriebskraft wegen immer und immer wieder angewendet, jedoch ebenso schnell wieder verlassen, sobald eine neue und mehr versprechende Vorrichtung an ihre Stelle trat. Dagegen ist die theilweise Abschälung durch die reibende Berührung der Körner und ohne eine direct wirkende mechanische Kraft auf das Getreide selbst ohne Zweifel der einzige Weg, dem eine erfolgreiche und nützliche Einführung vorausgesagt werden kann. Alle übrigen Methoden, selbst die in neuester Zeit von N o l d e n<sup>1)</sup> mit starker Benutzung der Reclame empfohlene Methode, werden kaum oder vielmehr nie zum Ziele führen; obgleich die anatomische Beschaffenheit des Getreidekornes klar zeigt, dass zur Erreichung dieses Zieles verschiedene Operationen ausgeführt werden müssten. Das relativ beste Resultat, mit Vermeidung aller angeführten Nachtheile, wird man durch eine theilweise Schälung erzielen, wenn diese dadurch bewirkt wird, dass man die Körner selbst nur durch Reibung auf einander wirken lässt.

Der Ausdruck: theilweise Abschälung, rechtfertigt sich aus zwei Gründen, erstens weil sie beabsichtigt, einige Schalen und Häute von dem Getreide zu entfernen, während andere unberührt bleiben, zweitens weil sie beabsichtigt, einige Schalen und Häute nur theilweise zu entfernen, weil der übrige Theil so sehr geschützt ist, dass seine Lostrennung unmöglich ist. Dieser theilweise Abschälungsprocess ist der vortheilhafteste von allen, da ein grosser Theil der für den Menschen werthvollsten Nahrungsstoffe, wie die Embryo-Membrane und ein Theil der innern Stärkemehlmasse, dabei gewonnen wird, welche Stoffe in unserer gegenwärtigen und verfeinerten praktischen Mahlmethode wegen ihrer Verbindung mit der äusseren Schale oder Kleie mit jener entfernt und einen Theil derselben ausmachen, während gleichwol bei der theilweisen Abschälung alle nachtheiligen Theilohen und die äusseren Schalen oder Umhüllungen, wie Epidermis, Epicarpium, Sarcocarpium und Endocarpium, ebenso wie die folgende Haut, Testa, welche keine für den Menschen nützlichen Nahrungsstoffe enthalten, durch dieselbe entfernt werden, mit Ausnahme des geringen Theils in den Rinnen des Kornes, welches ungefähr  $\frac{1}{8}$  des ganzen Gewichtes der Schalen ausmacht; dieser Theil enthält jedoch nur wenig nachtheilige Stoffe, da er gegen Staub und Schmutz mehr geschützt ist, als die übrige Oberfläche. Die theilweise Abschälung bewirkt ferner eine grosse Ersparniss bei dem Mahlprocess, da bekanntlich

---

1) Jahresbericht 1862 p. 389.

die Schale der Körner viel Kieselerde enthält; sie ist sehr hart und setzt dem Zerreißen einen grossen Widerstand entgegen, verursacht dadurch ein rasches Stumpfwerden der Mühlsteine und ist deshalb ein grosses Hinderniss in dem Mahlprocess.

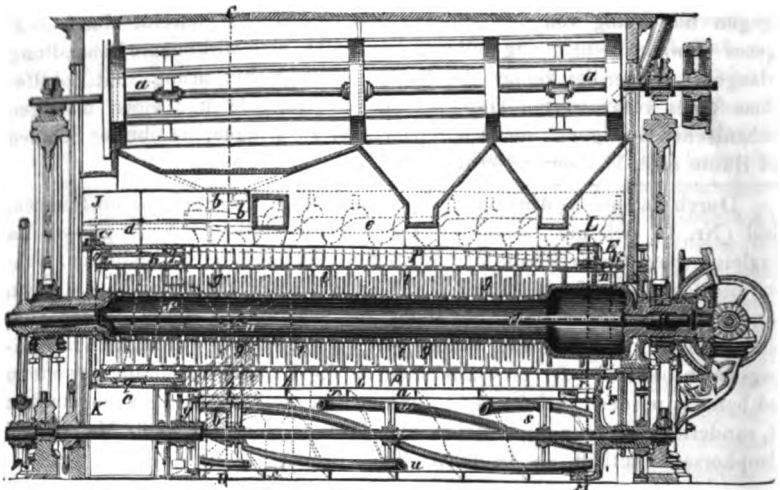
Eine theilweise Trennung der Kleie von dem Weizen wurde vor längeren Jahren auf chemischem Wege versucht, jedoch ohne Erfolg; in neuerer Zeit wendete Weiss in Basel eine ätzende Lösung an, um ein Anschwellen der Schalen zu bewirken, welche dann durch leichte Reibung entfernt werden können. So gut auch diese Idee sein mag, so kann doch die Trennung der Kleie nicht vollkommener geschehen, als dies oben angeführt wurde, und schliesslich mag die Einwirkung der ätzenden Lösung auf die Embryo-Membrane und die mehlhaltigen Körper nicht ohne nachtheilige Folgen sein. Der oben erklärte theilweise Schälungsprocess kann ohne grosse Schwierigkeiten durch mechanische Arbeit vollführt werden, wenn man betrachtet, dass die Schalen, wenn sie befeuchtet werden, eine nach der andern sehr leicht entfernt werden können und dass Wasser, mit unbeschädigtem Getreide in Berührung gebracht, in der kurzen Zeit nicht den geringsten Effect auf die mehlhaltigen Theile ausübt. Wir wissen ferner, dass die reibende Wirkung der angefeuchteten Theilchen sehr leicht die äussere faltige Oberhaut entfernt, dagegen nur wenig von den andern, welche, da das Getreide durch sein eigenes Gewicht nicht genug Reibung verursacht, eine wirksamere Behandlung verlangen. Ueberdies können durch eine reibende Berührung, mit Zuhilfenahme eines vergrösserten Druckes auf das Getreide und einer mässigen mechanischen Bewegung, um es durcheinander zu bringen, die übrigen Schalen und Häute nach Wunsch entfernt werden.

Durch eine solche Abschälungsoperation würde das Ergebniss an feinstem Mehl (Nr. 1) sich um 10 bis 15 Proc. höher stellen. Noch grösser im Vergleich wäre das Ergebniss der folgenden oder geringeren Qualitäten, während die Güte des Mehls natürlich die jedes andern übertreffen muss, wenn man bedenkt, dass der Bart, der Keim, die Schalen und Häute, in der That alle jene Theile entfernt sind, welche, wie oben bewiesen wurde, keinen Nahrungswerth besitzen; ferner würde dadurch die Embryo-Membrane gewonnen und benutzt werden, welche nicht nur reich an stickstoffhaltigen Substanzen ist, sondern auch in einigen Arten von Weizen mehr als zwölf Mal so viel Phosphorsäure enthält, als der innere Theil des Kerns.

Nach den vorstehend analysirten Principien ist nun von A. J. Glas eine Getreideschälmaschine construirt worden, welche ohne Anwendung der Centrifugalkraft nur durch Reibung der Körner an einander eine theilweise Schälung bewirkt. Die Anordnung der Maschine wird sich am besten aus einer Vorführung des Schälprocesses in derselben ergeben. In der Maschine kann das Abschälen und die Entfernung auf trockenem oder auf nassem Wege bewerkstelligt werden, doch ist letzteres vorzuziehen, weil die Schalen des angefeuchteten Kornes sich leichter ablösen, das Anfeuchten des Getreides aber, sobald das Wasser nicht Zeit hatte, in das Innere des Kornes zu dringen, keinen nachtheiligen Einfluss weder auf den späteren Mahlprocess, noch

auf das Mahlgut selbst ausübt. Zunächst wird das Getreide von Staub, Steinchen, Stroh oder anderen fremden Theilen in einem Drahtcylinder *a* von gewöhnlicher Construction (Fig. 74 und 75) gereinigt und gelangt dann in die Windströme *bb*, welche durch den Ventilator *c* herbeigeführt werden, um alle leichteren Theile, welche von gleicher Grösse wie das Getreidekorn sind und daher durch das Cylindersieb nicht abgesondert werden konnten, zu entfernen. Soll nun das Getreide auf nassem Wege behandelt werden, so führt man es in den Netzapparat, welchem nach Belieben Wasser durch das Rohr *d* zugeführt werden kann, um das Getreide entweder vollständig zu waschen oder es nur zu benetzen; das Wasser wird am hintern Ende, wo der Trog durchlöchert ist, wieder abgeführt, während das Korn mit Hilfe der Schnecke *e* eben dorthin geführt wird und in den Abschälungsapparat gelangen kann. Wird dagegen kein Benetzen beabsichtigt, so kommt das Korn direct aus den Windströmen in den Schälapparat. Dieser besteht, wie Fig. 74 und 75 zeigen, aus einer hohlen Axe *f*, welche mit flachen Messern *gg* in passender Entfernung in Form von Schraubengewinden besetzt ist, während der umgebende Cylinder *h* mit eben solchen Messern *i* inwendig in der entgegen-

Fig. 74.



gesetzten laufenden Schraubenlinie versehen ist. Der Cylinder *h* ist an dem rechts liegenden Ende mit einem Einlauffrichter *k* versehen, welcher sich in Form eines Bandes *l* um den Cylinder *h* fortsetzt und die Oeffnungen *m m* des letzteren schliesst, welche bei der Drehung allmählig vor dem Trichter vorbeikommen und eine bestimmte gleiche Menge Getreide in den Schälapparat gelangen lassen. Das Getreide wird durch die kurze Schnecke *n* auf der Axe *f* zunächst in eine fortschreitende Bewegung gebracht, und gelangt dann zwischen die Messer in dem Hohlraume zwischen *f* und *h*, welche es, da Axe und Mantel eine entgegengesetzte langsame Drehbewegung haben, unauf-

hörtlich durcheinander bewegen und so durch die Reibung der Körner an einander die Entfernung des Keimes und eines Theiles der Häute bewirken, ohne dass dabei das Innere des Kornes auf irgend eine Weise geritzt oder beschädigt wird. Das allmählig nach dem linken Ende der Fig. 74 gelangte Getreide passirt durch das Band, welches die Löcher des Cylinders *o* dort verschliesst, in den Raum zwischen dem Cylinder *h* und dem Mantel *o*, von denen ersterer auch an seiner Aussenfläche wieder Messer *p* trägt. Nöthigenfalls kann bei diesem Uebertritte mittelst durch das Rohr *c'* herbeigeführten

Fig. 75.

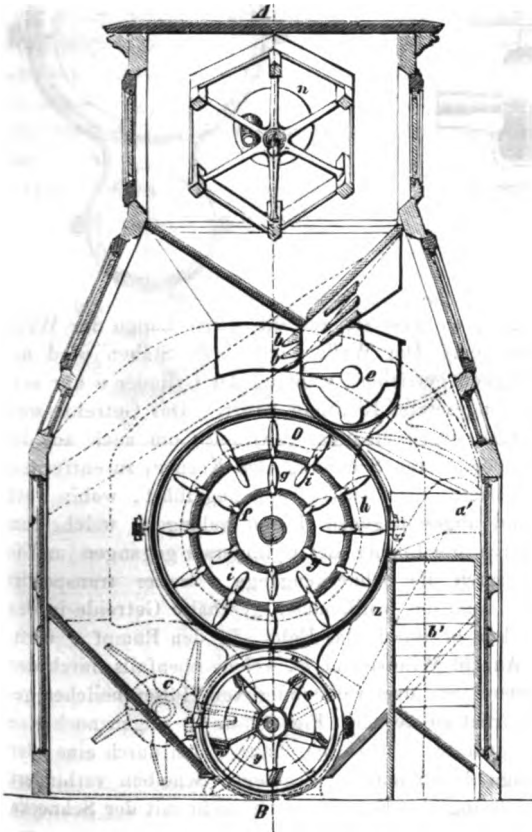
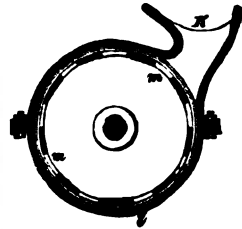


Fig. 76.



Wassers eine nochmalige Anfeuchtung des Materials stattfinden. Die Schnecke *q* auf dem Cylinder *h* leitet wiederum die Bewegung nach dem rechten Ende hin ein, und findet nun, indem sich der Mantel *o* im gleichen Sinne wie die Axe *f* dreht, durch ein wiederholtes Durcheinandermengen der Getreidekörner ein weiteres Abschälen derselben statt; die bisher abgeriebenen Hülsen- und Keimtheilchen werden zum grössten Theil durch den durchlöchernten Mantel *o*

entfernt. Das in Fig. 76 dargestellte Band *t* bewirkt nun die Ueberführung der aus den Schlitzten *x* des Mantels *o* austretenden Körner in den Apparat *s*. Dieser besteht aus einem durchlöchernten Eisenblechcylinder *u*, welcher auf der horizontalen Welle *v* befestigt ist. Diese Welle ist mit Armen versehen, welche flache Eisenstäbe *w* tragen; dieselben sind mit Kautschuk überzogen

Fig. 77.

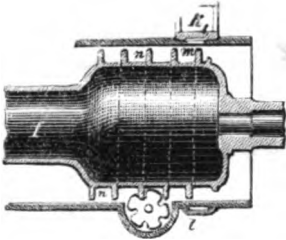
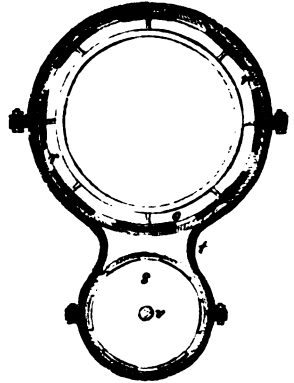


Fig. 78.



und schraubenförmig gebogen, so dass sie auf die ganze Länge der Welle einen halben Gang beschreiben. Die Welle *v* mit ihren Stäben wird mit ziemlich grosser Geschwindigkeit getrieben, während der Cylinder *u* nur sehr langsam und zwar in entgegengesetzter Richtung rotirt. Das Getreide wird dadurch von den Stäben stark durch einander gewirbelt, um auch aus der Kerbe die Hülsen, unter möglichster Schonung der Körner, zu entfernen. Das Getreide wird dabei allmählig dem Auslaufende zugeführt, wohin auch einige der abgeriebenen und abgeschlagenen Hülsen gelangen, welche zum weitaus grössten Theile durch die Löcher des Cylinders *s* gegangen und in dem umgebenden Mantel durch die Schneckengänge *x* weiter transportirt werden. Am Auslaufe fällt dann das vollkommen geschälte Getreide in den Ventilator-Elevator *y*, welcher es durch das Rohr *z* in den Rumpf *a'* wirft. Es passirt dann noch eine Anzahl Windströme *b'*, welche ebenfalls durch den Ventilator *c* zugeführt werden, um dort vollständig von Hülseentheilen gereinigt und, wenn nöthig, sortirt zu werden. Fig. 77 u. 78 zeigen noch eine Anordnung des Zuführungsapparates *f* im Durchschnitt, wobei durch eine oder mehrere zwischen die Gänge der Schnecke *n* gelegte Scheiben verhindert wird, dass bei starker Zuführung das Getreide sich nicht mit der Schnecke herum bewegt. Diese Anordnung erlaubt die Schälmaschine unter beliebigem Drucke und mit beliebiger Geschwindigkeit zu speisen.

Skelly<sup>1)</sup> liess sich (in den Vereinigten Staaten Nordamerika's) eine Getreideschäl- und Trockenmaschine patentiren. Diese, wie es scheint, bemerkenswerthe Maschine besteht aus zwei concentrischen Cylind-

1) Skelly, Polyt. Centralbl. 1871 p. 28.

dern, in welchen Schraubenflächen aus gewelltem Bleche zum Reiben des Getreides rotiren, während entweder Dampf oder heisse oder kalte Luft durch die Axe der inneren Schraube in die Maschine zugeführt wird. Das Getreide wird partienweise durch einen Rumpf eingefüllt, und so lange in der Maschine gelassen, als es die Umstände verlangen. In Verbindung mit dieser Maschine wird ein luftdichtes Gefäss angewendet, in welches eine Portion Getreide eingefüllt wird, worauf durch Auspumpen der Luft die Hülsen der Körner theilweise abgelöst werden; die Luft wird sodann plötzlich wieder zugelassen, und dieser Process so oft als erforderlich wiederholt. Mit der Maschine sind ferner noch ein Heizapparat und ein Blaseventilator zur Einführung der Luft in die Enthülscylinder verbunden. In den Abbildungen, welche die Maschine (Fig. 79 im Grundrisse, Fig. 80 im Aufrisse, theilweise durch-

Fig. 79.

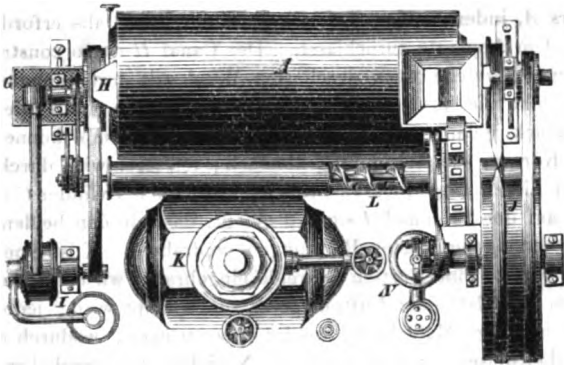
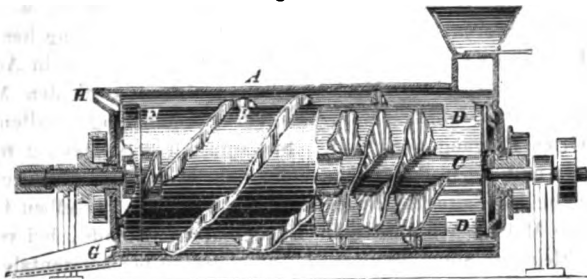


Fig. 80.



schnitten) darstellen, ist *A* der äussere Cylinder, welcher zunächst einen zweiten Cylinder *B* enthält, der wieder einen Cylinder *C* einschliesst. Diese beiden letzteren Cylinder sind mit den vorerwähnten Schraubenflächen besetzt. Der Cylinder *C* ist hohl, und der Cylinder *B* hat an seinen Enden Oeffnungen *D* und *E*, durch deren letztere *E* das Getreide aus dem Raume zwischen den Cylindern *A* und *B* in das Innere des Cylinders *B* gelangt, indem es durch einen Kratzer, welcher bei der Oeffnung *E* befestigt ist, zum Durchgange

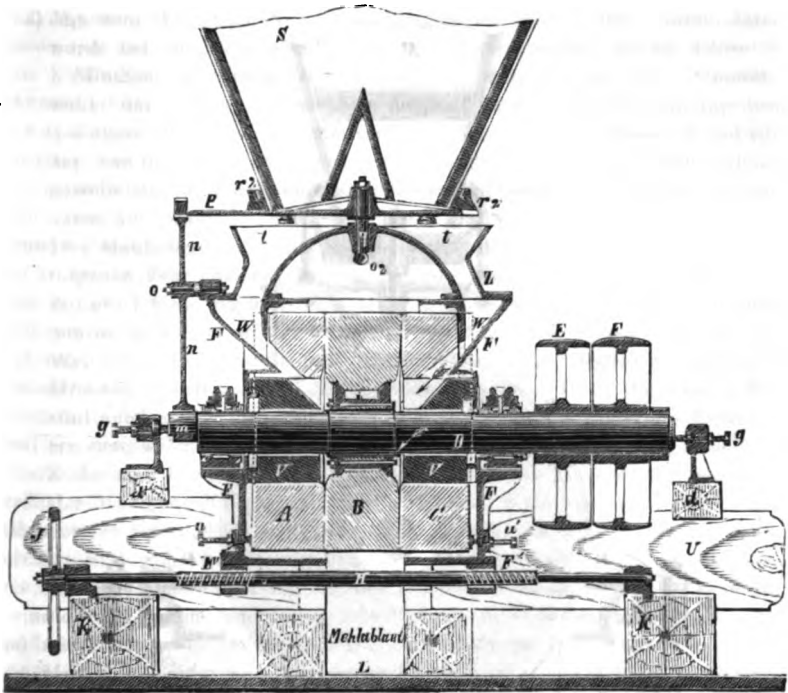
gezwungen wird. Der hohle Cylinder *C* ist die Fortsetzung der Triebwelle, allein von grösserem Durchmesser, als deren Zapfen; seine Schraubengänge treiben das Getreide im Cylinder *B* entlang nach der Oeffnung *D*, worauf es wieder in den Zwischenraum der Cylinder *A* und *B* durch einen Kratzer befördert wird. Auf solche Weise legt das Getreide vielmals den Weg durch die beiden Cylinder zurück, wobei es von den gewellten Schraubenblechen und der gewellten Platte *F* (Fig. 86) bearbeitet wird, welche es durch ihre Reibung entschälen. Nach hinreichender Bearbeitung wird das Getreide durch einen Canal heraus gelassen, und über ein Sieb *G* hinweggeführt. Während des Entschälens wird ein Strom heisser Luft aus dem mit einem Ventilator verbundenen Ofen *I* in die hohle Welle oder den Cylinder *C* eingeführt, und strömt durch Oeffnungen in demselben aus. Dieser Luftstrom nimmt auf seinem Wege durch das Getreide den beim Entschälen sich bildenden Staub auf, und entfernt ihn durch den Canal *H* an der Oberseite des Cylinders *A*, indem er das Getreide gereinigt, und, falls erforderlich, getrocknet in dem Apparate zurücklässt. Der Canal *H* ist so construirt, dass einzelne Körner, welche etwa durch den Wind mit fortgenommen werden, niederfallen, ehe sie aus demselben austreten können, und wieder in die Maschine zurück gelangen. Auch kalte Luft oder Dampf können, je nach der Art der Körner, zur Anwendung kommen; letzterer wird durch ein Rohr mittelst einer hierzu angebrachten Stopfbüchse in den Cylinder *C* eingeführt. Die Riemen auf der Trommel *J* sind so gelegt, dass sie den beiden Cylindern *C* und *B* in entgegengesetzten Richtungen umdrehen. *K* ist eine luftdichte Kammer, in welche eine Portion Getreide eingebracht wird, worauf die Luft aus derselben mittelst einer Luftpumpe *N* ausgepumpt wird; jedoch erlaubt man derselben einige Male heftig wieder einzuströmen, wodurch die Hüllen der Körner theilweise abgelöst werden. Nachdem dies geschehen, wird das Getreide in einen Behälter unterhalb herabgelassen, woraus es durch die Transportirschraube *L* nach dem Elevator *M* geschafft wird, welcher es in den Rumpf hebt, woraus es in den Cylinder *A* zur Entschälung herabfällt.

G. Meissner<sup>1)</sup> berichtet über die in Ungarn zuerst in Anwendung gekommenen verticalen Mahlgänge. Diese verticalen Mahlgänge haben in den letzten Jahren eine grosse Vervollkommnung erhalten und sich an vielen Orten Eingang verschafft. Sie sind mit 3 Steinen, 2 festen seitlichen Steinen und einem dazwischen befindlichen Läufer, ausgestattet, welcher letztere auf beiden Seiten behauen ist. Ein Stein von derselben Grösse hat also doppelte Mahlfächen und man ist deshalb im Stande, bei verhältnissmässig viel kleinerm Steindurchmesser, als derselbe bei horizontalen Gängen üblich ist, eine ebenso grosse Leistungsfähigkeit zu erzielen wie bei letzterm. Der wesentlichste Vortheil der verticalen Mahlgänge liegt aber darin, dass dieselben weniger Betriebskraft als horizontale von gleicher Leistungsfähigkeit erfordern, wofür der Grund in der exactern und besser zu controlirenden Lagerung und in der geringern Grösse der Steine zu suchen ist. Bei allen

1) G. Meissner, Deutsche Industriezeit. 1871 p. 293.

Mahlgängen wird nämlich ein nicht unbedeutender Theil der Betriebskraft dadurch absorbirt, dass die Masse der Steine nicht durch und durch homogen ist und die Achse nicht durch den Schwerpunkt des Steines geht oder auch der Schwerpunkt nicht mit dem geometrischen Mittelpunkte des Steines zusammenfällt. In Folge dessen erfährt die Masse des Steines nicht blos eine Drehung um ihre Achse, sondern bei jeder Umdrehung noch eine Hin- und

Fig. 81.

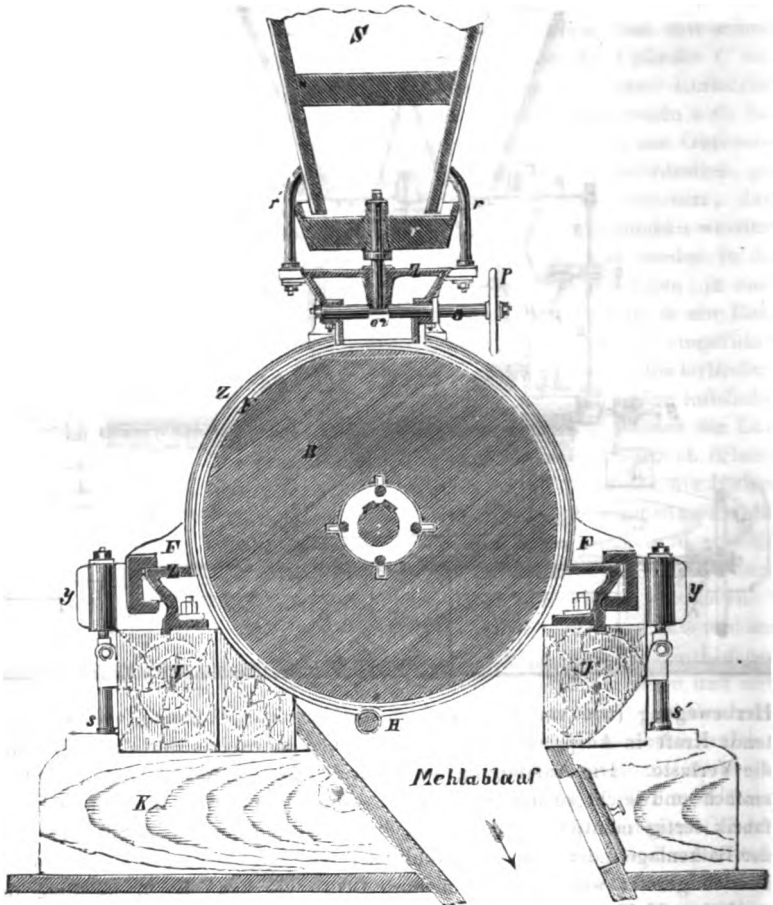


Herbewegung (wie von einer kleinen Kurbel hervorgebracht), welche bedeutende Kraft in Anspruch nimmt. Je kleiner die Steine, desto geringer sind die Verluste. Die Aufstellung der verticalen Mahlgänge ist ausserordentlich einfach und leicht zu bewerkstelligen. Dieselben werden in der Maschinenfabrik fertig montirt und brauchen in der Mühle blos mit 4 Schrauben auf der Balkenlage oder auf dem Mühlboden befestigt zu werden, um sofort in Betrieb gesetzt werden zu können. Ausserdem kann bei Anwendung der verticalen Mahlgänge eine Etage des Gebäudes erspart werden, weil der Raum, welcher bei Mühlen mit horizontalen Gängen zur Unterbringung des Räderwerkes nothwendig ist, hier wegfällt und eine Schnecke zur Horizontalförderung des Mahlgutes direct unter die Gänge gelegt werden kann. Ein nicht zu unterschätzender Vorthail bei verticalen Mahlgängen liegt in der ausserordentlichen Einfachheit der dazu erforderlichen Transmission, welcher



Vorzug besonders beim Betrieb mittelst Turbine oder Dampfmaschine hervortritt. Der Antrieb erfolgt, beliebig von oben oder von unten, mittelst Riemen und das ganze oft complicirte Räderwerk kann wegfallen, indem eine einzige verhältnissmässig schwache Transmissionswelle an der Decke zum Betrieb ausreichend ist. Die Bedienung der verticalen Mahlgänge ist in jeder Hinsicht sehr einfach, besonders fällt das bei den horizontalen Mahl-

Fig. 82.



gängen oft nöthige Nachstellen der Haue, das Balanciren des Läufers und das Spannen der Steinbüchsenlager vollständig weg. Die verticalen Mahlgänge eignen sich ebenso wol zur Hoch- wie zur Flachmüllerei. Ebenso lassen sich die Gänge zum Schroten von Mais für Brennereien mit Vortheil erwenden. Versuche mit Vermahlung von Cichorie und Knochen, sowie,

unter Anwendung harter Steine, Vermahlung von Cement und Gyps haben ebenfalls günstige Erfolge ergeben. Die Maschinenfabrik in Frankenberg bei Chemnitz baute verticale Mahlgänge in zwei verschiedenen Grössen, von denen das kleinere Model Nr. 2 einen Bodenraum von  $2\frac{1}{3}'$  Breite und  $8\frac{1}{2}'$  Länge und das grössere Modell Nr. 1 einen solchen von  $5\frac{1}{3}'$  Länge und  $3\frac{1}{2}'$  Breite erfordert. Die Versuche, welche mit 2 von genannter Firma in eine der ersten Pester Dampfmühlen gelieferten Gängen angestellt worden sind, haben folgende Resultate ergeben:

- a) Mit dem Mahlgang Nr. 1 mit Steinen von 700 Millim. Durchmesser wurde bei Vermahlung von 1 Zollctr. Weizen erzielt: Erstes Schrot in 5 Minuten, zweites Schrot in  $7\frac{1}{2}$  und drittes Schrot in 9 Minuten, wobei das letztere nahezu fertiges Mehl war. Zur Vermahlung von 1 Zollctr. Mais war der Zeitverbrauch für das erste Schrot 6 und für das zweite 9 Minuten; dabei war das Schrot noch etwas feiner, als es gewöhnlich in den Brennereien verwendet wird. Der Läufer machte dabei 320 Umdrehungen pro Minute.
- b) Der Mahlgang Nr. 2 mit Steinen von 500 Millim. Durchmesser hat folgende Resultate ergeben: 1 Wiener Metzen (= 82 Wr. oder 52 Zollpfd.) Mais wurden vermahlen: Erstes Schrot in 5 Minuten, zweites Schrot in 7 und drittes Schrot in 8 Minuten. Ferner wurden 100 Wr. Pfd. = 112 Zollpfd. Weizen vermahlen: Erstes Schrot in 5 Minuten, zweites Schrot in 8 und drittes Schrot in 12 Minuten. Bei continuirlichem und geordnetem Betrieb läst sich aber eine Leistung erzielen, welche um 15—20 Proc. grösser ist, als die angegebene.

Zieht man ferner in Betracht, dass bei gleicher Leistungsfähigkeit ein verticaler Mahlgang billiger ist, als ein horizontaler, so sprechen in der That viele Gründe für die Anwendung dieser Mahlgänge, welche eine leicht transportable und complete Maschine bilden. Das Modell Nr. 1 mit Steinen von 700 Millim. Durchmesser von der oben genannten Firma wiegt ohne die Steine ca. 18 Zollctr. und kostet 300 Thlr., mit französischen Steinen 425 und mit Johnsdorfer Steinen 360 Thlr. Das Modell Nr. 2 mit Steinen von 500 Millim. Durchmesser wiegt ohne die Steine ca. 12 Zollctr. und kostet 200 Thlr., mit französischen Steinen 290 und mit Johnsdorfer Steinen 240 Thlr. Die Figg. 81 u. 82 stellen den grössern Mahlgang dar. *A*, *B* und *C* sind die drei Steine, von denen der mittlere, *B*, als Läufer auf die Welle *D* gekeilt ist (mittelst angesetzter Schraubenbüchse *i*), während die beiden äusseren, *A* und *C*, auf den Schlitten *FF* festsitzen und durch die Schrauben *u* und *u*<sub>1</sub> mit letzteren verbunden sind. Die Steine sind mit einem Mantelstück *Z* umgeben, welches aussen wangenartig geformt ist und den Stücken *F* als Schlitten zur Führung und Lagerung dient. Die Schlitten *FF*, welche zugleich die Seitenwände bilden, sind sammt den Steinen in dem Mantel *Z* verschiebbar. Die Regulirung der Steindistanz geschieht mittelst des Handrades *I*, durch dessen Drehung die Schlitten *F* und *F*<sub>1</sub>, auf ihrer Unterlage *Z* verschoben werden, da die Achse *H* mit linkem und rechtem Gewinde versehen ist. Eine Drehung von *I* nach rechts bewirkt eine Verminderung und ein Linksdrehen eine Vermehrung der Steindistanz. Die Aufschüttgasse *S*

ist mittelst der schmiedeeisernen Träger  $rr_1$  auf dem Mantel  $Z$  befestigt, welcher nach oben in zwei Einläufe  $tt$  endigt. Die Gosse  $S$  mündet nach unten ebenfalls in zwei Einläufe und es gelangt das Getreide aus dem Schüttelwerk  $r_2$  in die Einläufe  $tt$ , die Kanäle  $WW_1$  und durch die beiden äußeren Steine hindurch zwischen die Mahlf lächen, welche das Getreide bloß auf der untern Hälfte ihres Umfanges empfangen. Bei der Drehung des Läufers wird das Mahlgut so lange mit herumgerissen, bis es die der Steindistanz entsprechende Feinheit erlangt hat und sodann zwischen den Steinen durchfällt. Das Schüttelwerk  $r_2$  wird durch einen um den Stift  $q$  drehbaren Hebel  $p$  in Bewegung gesetzt, welcher seinerseits durch einen zweiten verticalen Hebel  $n$  (Drehpunkt  $o$ ) von der Achse  $D$  aus mittelst eines Excenter  $m$  in schwingende Bewegung gesetzt wird. Die Läuferwelle  $D$  ruht in zwei kräftigen Lagern der Schlitten  $FF$  und wird die Lage des Läufersteines  $B$  durch die beiden Contreschrauben  $gg_1$  regulirt und an einer Verschiebung in seitlicher Richtung verhindert. Wie man sieht, sind sowohl diese Körnerschrauben als auch die Lager sehr leicht zugänglich. Das Schüttelwerk  $r_2$  ruht auf dem Hebel  $p$  auf und kann mittelst eines Stellrades  $P$  in seiner Distanz von der Gosse regulirt werden, so dass mehr oder weniger Getreide zufließt. Der Stift  $q$  des Hebels ruht zu dem Zwecke auf dem Excenter  $o_2$  der Achse  $O$ , an welcher  $P$  angebracht ist, und kann somit höher oder tiefer gestellt werden. Der ganze Mantel  $Z$ , welcher das eigentliche Gestelle der Maschine bildet, ruht auf zwei kräftigen Holzbalken  $U$  auf und ist auf denselben festgeschraubt. Die zwei Unterlagen  $K$  dienen dazu, einen Raum unter der Maschine zum Sammeln des Mahlgutes zu schaffen. Die Antrieb-Riemenscheiben  $E$  und  $F$  (voll und leer) sind direct auf der Läuferwelle  $D$  angebracht.

In der Versammlung der *British Association* des Jahres 1871 hielt Carr<sup>1)</sup>, der Erfinder der von ihm mit dem Namen Desintegrator oder Schleudermühle<sup>2)</sup> belegten Vorrichtung zur Zerkleinerung von aller Art Rohmaterial, einen Vortrag über die Anwendung der Schleudermühle in der Müllerei. Die in demselben angeführten erstaunlichen Resultate wurden in der auf den Vortrag folgenden Discussion durch das Zeugniß sehr bekannter Ingenieure als ganz wahrheitsgetreu festgestellt, und dürfte es danach kaum noch einem Zweifel unterworfen sein, dass wir hier vor einer Epoche machenden Erfindung stehen.

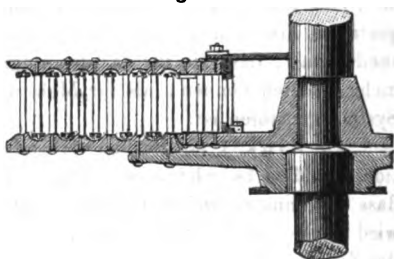
Im Folgenden geben wir das Wissenswerthe aus dem Carr'schen Vortrage wieder. Von Alters her ist es für eine hochwichtige Frage gehalten worden, wie Getreide am besten für die Fabrikation unseres Nahrungsmittels, des Brodes, präparirt werden könne. Alle bis jetzt bekannten Vorrichtungen zur Mehلبereitung, von der ältesten bis zu der neuesten, gründen sich auf das Princip, dass das Getreide zwischen zwei Flächen gebracht wird, die es zerkleinern, dabei aber sich selbst abnützen und fortwäh-

1) Carr, Engineering 1871 March p. 237; Dingl. Journ. CCII p. 398; Polyt. Centralbl. 1871 p. 749; Deutsche Industriezeit. 1871 p. 463.

2) Jahresbericht 1867 p. 201 u. 202.

rende Sorgfalt in Bezug auf ihre Stellung gegen einander erfordern, auch viel Arbeit dadurch verursachen, dass die Oberflächen mit Mühe wieder in den vortheilhaftesten Arbeitszustand gebracht werden müssen. Ganz anders aber ist dies in Carr's Mühle. Dieselbe besteht aus einer Reihe von Stäben, die auf zwei parallelen und runden Scheiben in gleichmässigen Zwischenräumen cylindrisch und in concentrischen Ringen angebracht sind. Ein Ende jedes Stabes desselben Ringes ist in die eine Scheibe solid befestigt und das gegenüberliegende Ende des nächstfolgenden Cylinders von Stäben ist an die gegenüberstehende Scheibe befestigt. Solcher in einander-greifender Stäbencylinder sind in den bis jetzt ausgeführten Mahlmühlen vier-zehn angebracht. Die beistehende Abbildung zeigt den Schnitt von etwas mehr als der Hälfte einer solchen Vorrichtung, wobei zu bemerken, dass die drei ersten Ringe, von der Achse aus gezählt, alle auf derselben Scheibe angebracht sind. Carr nennt jede solche mit Stäben besetzte Scheibe einen Käfig. Diese beiden Käfige (Fig. 83) also sitzen jeder fest auf einer in derselben Achse liegenden am liebsten horizontalen Welle und diese beiden Wellen rotiren in entgegengesetzter Richtung, wobei also die verschiedenen cylindrischen Stäb-ringe fast ihrer ganzen Länge nach in einander greifen. Diese Stäbe der beiden Scheiben berühren sich aber keineswegs, sondern sind so weit von einander entfernt, dass ein früheren Systemen ähnliches

Fig. 83.



Mahlen unmöglich ist. Die Bewegung wird den beiden Wellen durch einen offenen und einen gekreuzten Riemen mitgetheilt und die Zahl der Umdrehungen ist eine sehr hohe. Der Weizen fliesset durch die Oeffnung nach der Achse des Apparates zu und die Centrifugalkraft treibt ihn nach der Peripherie der Scheiben, wo er, durch ein Gehäuse zurückgehalten, als Mehl niederfällt. Die Zahl der Stäbe beträgt etwa 1000; das Getreide wird mit grosser Gewalt durch die Centrifugalkraft nach aussen geworfen und begegnet, bis es ganz durchgegangen ist, fortwährend wiederholten heftigen Schlägen in ganz entgegengesetzten Richtungen, welche es zu Mehl und Kleie reduciren. Je weiter sich das Getreide vom Centrum entfernt, desto stärker werden die Schläge, da die Centrifugalkraft des Getreides einerseits und die Umfangsgeschwindigkeit der Stäbe anderseits nach der Peripherie zu immer grösser werden. Es ist klar, dass zwischen dem Material und der Maschine in diesem Falle keine Reibung besteht, die in anderen Mühlen so viele Kraft fortnimmt, noch verschwenden die schlagenden Stäbe ihre Kraft ähnlich einem Hammer auf dem Ambos, sondern sie geben nur eben gerade soviel Arbeit ab, als das Getreide zu seiner Zerkleinerung verlangt. Das Interessanteste an dieser Maschine ist, dass dieselbe durch die geleistete Arbeit ganz und gar nicht arbeitsuntauglicher wird und das unterscheidet sie von ziemlich allen anderen Maschinen. Die Abnutzung der Stäbe, die von

gehärtetem Stahl gemacht werden können, ist an und für sich fast null und hat auf die Leistung der Maschine absolut keinen Einfluss. Man kann sagen, die Maschine wird durch den Gebrauch besser, da die Lager besser arbeiten, wenn sie sich eingelaufen haben. Diese Lager allein fordern einige Aufmerksamkeit; sie müssen sorgfältig montirt und gut geschmiert gehalten werden. Sie sind auch der einzige Theil, der hier und da Adjustirung oder Erneuerung verlangt, doch natürlich auch nur in grossen Zeitzwischenräumen. Die jetzt in täglichem Betrieb befindliche Mühle der Hrrn. Gibson und Walker bei Edinburg mahlt 20 Quarters Weizen pro Stunde, ersetzt also etwa 25 Mahlgänge. Die Procentzahl an erhaltenem Mehl ist ungefähr dieselbe, wie die durch die üblichen Mahlgänge erhaltene, dagegen ist die Qualität eine entschieden viel bessere, da es in einem feiner granulirten Zustand die Mühle verlässt und nicht durch reibenden Druck zu fein und impalpabel gemacht ist. Das nach Carr sogenannte desintegrierte Mehl giebt einen schönern Teig und, wenn gebacken, ein leichteres, besser haltendes Brod. Die Hrrn. Gibson & Walker, in deren Etablissements in Schottland eine solche Maschine nun seit langer Zeit in erfolgreicher Thätigkeit ist, gestatten Fremden gern die Besichtigung der Einrichtung. Diese Herren theilen mit, dass sie für das desintegrierte Mehl 5 sh. ( $1\frac{2}{3}$  Thlr.) pro Sack mehr erhalten können, als für Mehl aus demselben Weizen, der nach altem System gemahlen ist.

C. Fink<sup>1)</sup> (in Berlin) verbreitet sich ausführlich über die Construction der Mehlsichtmaschinen der Mahlmühlen. Ist es gleich bekannt, dass das feinste, weisseste Mehl nicht den meisten Nahrungstoff enthält, so wird es doch am besten bezahlt, und man stellt es deshalb als zu erstrebendes Ziel hin, möglichst viel weisses, von Kleie freies Mehl aus einem gegebenen Getreidequantum zu produciren. Sieht man von dem gründlichen Reinigungsprocess, dem das Getreide schon vor dem Vermahlen immer unterworfen werden muss, ab, dann giebt es zwei verschiedene Mahlverfahren, welche zur Erreichung des eben genannten Zieles eingeschlagen werden. Bei dem in Süddeutschland gebräuchlichen, „der Hochmüllerei“, ist man bemüht, beim ersten Schroten möglichst viel Gries zu bilden, diesen trennt man auf den sogenannten Putzmaschinen von den Schalen, und stellt dann aus dem gereinigten Gries das feinste Mehl dar. Die in Norddeutschland gebräuchliche „Flachmüllerei“ schlägt den directen, einfacheren Weg ein: schon beim ersten Schroten möglichst viel Mehl zu bilden, und durch die Sicht- oder Beutelmachines dasselbe möglichst kleiefrei abziehen. Letzteres Verfahren wird dadurch erleichtert, dass die Schale eine grössere Festigkeit hat als der Kern des Getreides, und sie in Folge dessen in gröbere Stücke zerrissen wird. Man wird also im Allgemeinen ein um so feineres, weisseres Mehl gewinnen, je feiner die Gaze ist, durch welche dasselbe abgebeutelt ist, während aus gut gereinigtem Gries ein gleich weisses Mehl durch einen viel gröberen

1) C. Fink, Zeitschrift des Vereins deutscher Ingenieure 1871 p. 373; Polyt. Centralbl. 1871 p. 1057.

Beutelbezug gewonnen werden kann. Bei gleicher Reinheit wird ein mehr grob pulveriges Mehl dem fein pulverigen von den Bäckern vorgezogen.

Die Sichtmaschinen, sie mögen construiert sein, wie sie wollen, können aus dem Schrot nichts anderes heraus sortiren, als was darin steckt; aus schlechtem, unreinem oder feuchtem Getreide können sie kein gutes Mehl liefern, und selbst beim Vermahlen desselben Getreides wird die Qualität des Mehles von der Güte, Führung und Schärfung der Steine, d. h. von der Qualität des Schrotes, abhängig sein. Ist die Kleie sehr fein zerrissen, so kommt davon mehr in das Mehl, als wenn dieselbe grobblättrig bleibt, und ist der Kern zu sehr feinem Pulver vermahlen, so wird das Mehl nothwendig sehr weich anfühlen müssen. Die Behauptung, dass durch diese oder jene Beutelconstruction besseres Mehl erzielt werden könne, als durch eine andere, kann sich immer nur auf den Kleiengehalt desselben beziehen. Die sogenannte Schärfe, den Griff, bekommt das Mehl nur durch eingemengte feine Gristheilehen. Sind diese nicht in genügender Quantität vorhanden, so kann sie kein Beutel hinein schaffen; sind sie dagegen vorhanden, so wird bei ausreichender Beutelfläche es nur von der Feinheit des Bezuges abhängen, ob dieselben sich mit dem Mehle oder dem Gries vereinigen. Da bei allen Beuteln der Bezug eine wichtige Rolle spielt, so mögen hierüber noch einige Vorbemerkungen folgen. Derselbe besteht aus einem feinen seidenen Gazegewebe, welches, wenn man von den sehr verschiedenen Sorten Griesgaze, die in neuerer Zeit für die Hochmüllerei verwendet werden, absieht, in etwa 20 Nummern von ziemlich gleichmässig zunehmender Feinheit angefertigt wird. Im Minimum hat dasselbe etwa 25 Fäden, im Maximum 180 Fäden auf den laufenden Zoll oder 10 bis 70 Fäden auf den Centim. Die gröberen Sorten bezeichnet man im Allgemeinen mit dem Namen Griesgaze, ohne dass eine bestimmte Grenze angegeben werden kann, wo die Mehlgaze aufhört und die Griesgaze anfängt. Das durch Zermahlen der Körner gewonnene Schrot ist nie zu einer gleichförmig feinen Masse zerkleinert, lässt sich vielmehr in so viel Sorten von verschiedener Feinheit sortiren, wie man Gasesorten anwendet. Siebt man von dem Schrote durch eine hinreichend grosse Beutelfläche die feinste Mehlnummer ab, so ergiebt der Rest alle gröberen Nummern vereinigt, und beutelt man das Mehl durch einen gröberen Bezug, so enthält dies auch alle Mehtheilchen, welche feiner sind, als der Bezug. Ueberzieht man einen Beutel von einem Ende zum anderen mit Gaze, welche stufenweise gröber wird, so muss immer durch die nächst gröbere Gaze auch alles Mehl oder aller Gries gehen, der den Zwischennummern angehört. Verf. hebt ausdrücklich hervor, dass bei ausreichender Beutelfläche alle Mehl- und Gristheile, die durch die vorhergehende Gaze nicht gegangen sind, mit denjenigen vereinigt erscheinen müssen, welche durch die folgende Nummer hindurch gehen. Es ist nämlich damit nicht gesagt, dass das auch nothwendig mit den Kleientheilen der Fall sein muss, diese können sehr wohl zum Theil wenigstens zurückgehalten werden, und dass dies möglichst vollkommen geschehe, ist eine sehr wichtige Aufgabe der Beutelconstruction. Käme es auf eine möglichst vollständige Sortirung des Schrotes nach dem Grössenverhältnisse der Mehlkörnchen an, dann müssten die einzel-

nen Gasenummern der Reihe nach von der feinsten bis zur gröbsten folgen. Das ist nicht der Fall, man will nur Mehl von bestimmter Feinheit fabriciren. Alles, was durch diese Mehlgaze nicht hindurch geht, kommt noch einmal zur Aufschüttung auf die Mahlgänge. Hiernach würde es nach dem Absichten des Mehles keiner weiteren Sortirung bedürfen, wenn man nicht durch die sogenannte Griesgaze die mehltreicheren Theile von den mehr Kleie haltenden trennen wollte, um erstere besonders zu vermahlen und dadurch mehr feines Mehl zu gewinnen.

Hierzu dienen die Sichtmaschinen. Verf. betrachtet zunächst die Cylinderbeutel. Dieselben haben bekanntlich nicht die Cylinderform, sondern die eines sechseckigen Prisma, das durch ein sechseckiges Holzgerippe dargestellt wird, welches man mit Gaze übersieht. Man giebt der Axe desselben eine geneigte Lage, etwa  $\frac{1}{18}$  bis  $\frac{1}{12}$  der Länge, und lässt sie

Fig. 84.

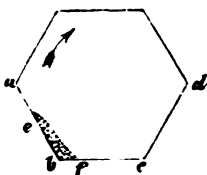


Fig. 86.

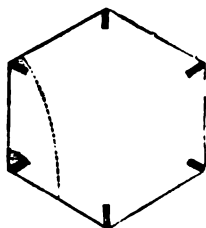


Fig. 85.

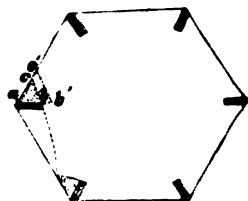
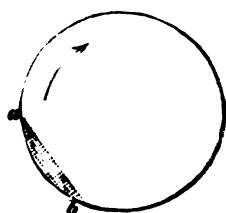


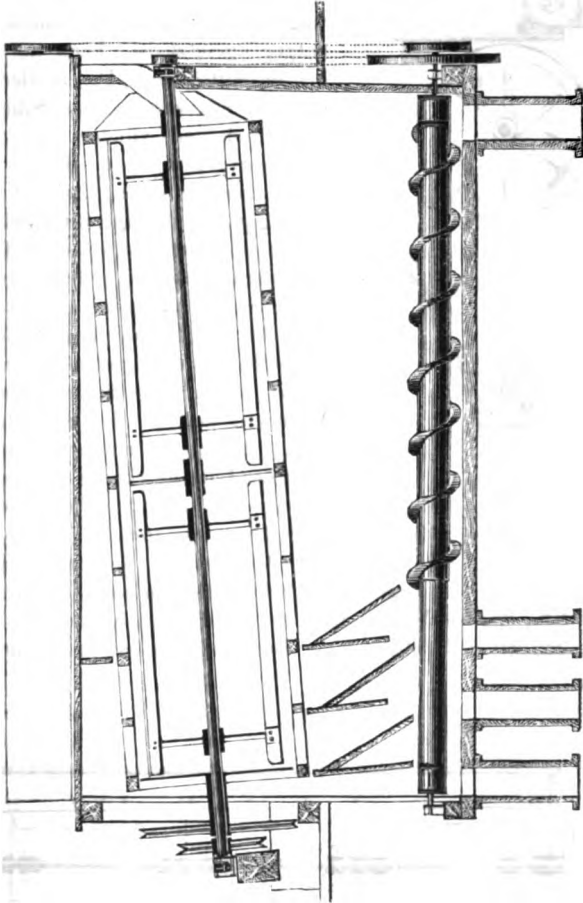
Fig. 87.



langsam rotiren, so dass das an dem höher gelegenen Ende zugeführte Schrot nach dem tiefer liegenden sich allmählig fortbewegt, während es von einer Sechseckseite auf die andere fällt. So wenigstens pflegte man bisher überall die Wirkungsweise zu betrachten und machte auch wol, um sie zu ermöglichen, nicht selten die Eckleisten, über welche die Gaze gespannt ist, so schmal wie möglich. Wären die Eckleisten nicht vorhanden, dann würde das Schrot mit der Beutelfläche in stetiger Berührung bleiben, und indem es auf der Fläche ab, Fig. 84, herab gleitet, sich bei b ansammeln. Bei nun fortgesetzter Drehung müssen die in der Ebene ef liegenden Theile zunächst auf die Fläche bc fallen, bis diese in die Lage ab kommt, worauf sich das Schrot wieder in der Ecke bei c sammelt etc. Man ersieht klar, dass hierbei eine stetige Wendung des Schrotes stattfinden muss, dass die oben liegenden Theile unten zu liegen kommen etc. Die natürliche Folge muss sein, dass auch fast alle Kleientheilchen, die fein genug sind, um durch die Gaze fallen

zu können, hindurch fallen und das Mehl bunt machen. Anders aber, und für den Erfolg günstiger, stellt sich die Sache, wenn wir in den Ecken Eckleisten annehmen, wie sie in allen unseren Beuteln vorhanden sind, und die so breit sind, dass das ganze Schrot auf einer oder zweien derselben liegen kann, wie Fig. 85 und 86 zeigen. Das Schrot kann nun nicht mehr von einer Fläche auf die andere gleiten, es wird durch die Eckleisten gehoben

Fig. 86.

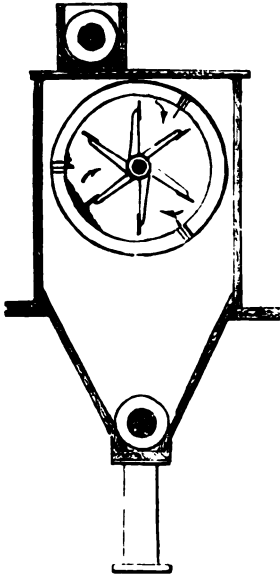


und fällt von grösserer oder geringerer Höhe, die von der Breite dieser Leiste abhängt, zum Theil auf die folgende Fläche, zum Theil auf die nächst dieser folgende. Eine Wendung des Schrotes findet zwar auch hier statt, aber sie erfolgt nicht so in Berührung mit dem Tuche. Indem das Schrot allmählig von der Leiste herunter fällt, treffen die folgenden Theile auch immer andere Stellen des Tuches, und da die blätterigen Kleientheile einen grösseren Luft-



widerstand bei ihrem Falle finden, als die mehr körnigen Mehltheile, so fallen sie auf die letzteren oder treffen die Beutelfläche wenigstens mit viel geringerer Kraft, gehen also auch nicht so leicht hindurch. Man ersieht

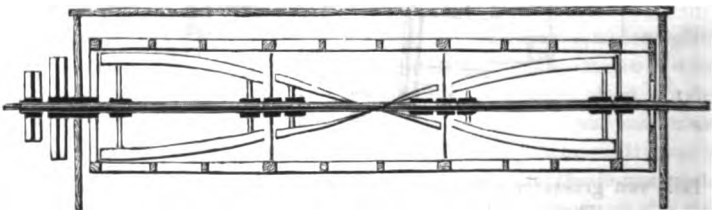
Fig. 89.



dass das Mehl nun besser ausfallen muss, da die Luft eine Art Reinigungsprocess des Mehles von der Kleie ausführt. Die, wenn auch nur mit geringer Geschwindigkeit, in dem Beutel mitrotirende Luft, deren Bewegungsrichtung der des fallenden Schrotes entgegengesetzt ist, kann nur vortheilhaft hierbei mitwirken. Die mittlere Geschwindigkeit, mit welcher das Schrot von dem einen Ende des Cylinders nach dem anderen sich bewegt, wird nur durch die schräge Lage desselben erzeugt, sie ist ziemlich unabhängig von der Quantität Schrot, welche man einschüttet und constant für gegebene Cylinderdimensionen und eine gegebene Umdrehungszahl. Es muss also das Schrot um so dicker im Cylinders liegen, je mehr man demselben zuführt, und man muss den Querschnitt dieser Lage finden, wenn man das Volumen, das in der Secunde zugeführt wird, durch die mittlere Geschwindigkeit nach der Längenrichtung dividirt. Da das Schrot sich auf den Eckleisten in Form eines Dreieckes anhäuft (Fig. 85), so muss der Querschnitt dieses Dreieckes also

auch proportional dem zugeführten Schrotquantum sein, die Breite  $ab$  muss also wachsen, wie die Wurzel aus den zugeführten Schrotquantitäten. Um für eine bestimmte Leistung diese Breite zu bestimmen, nimmt Verf. die

Fig. 90.



erstere gleich 5,5 Hektoliter pro Stunde an, das ergibt 152 Kubikcentimeter pro Secunde. Die mittlere Geschwindigkeit nach der Längenrichtung ist bei einem Beutel von 837 Millim. Durchmesser, bei 25 bis 30

Umdrehungen pro Minute und bei einer Neigung von  $\frac{1}{12}$  der Länge auf 78 Millimeter in der Secunde anzunehmen. Der Querschnitt des Schrotes müsste also, so lange noch kein Mehl abgebeutelt ist, 19,32 Quadratcentim. betragen. Da im Anfange dieses Schrot auf zwei Leisten Platz finden muss, wenn dasselbe etwa in der Axenhöhe und nicht früher herabzufallen beginnen soll, so muss der Querschnitt des Dreieckes  $abc$  (Fig. 85) sich auf 9,68 Quadratcentim. stellen. Mit Rücksicht auf die Centrifugalkraft vergrößert sich der Reibungswinkel des Schrotes auf nahe  $60^\circ$ , so dass das Dreieck  $abc$  als ein gleichseitiges betrachtet werden kann, das obigen Flächeninhalt haben soll. Dies ist der Fall, wenn die Seite  $ab$  4,7 Centim. genommen wird. Wollte man die Breite für eine geringere Leistung, etwa 6 Scheffel, berechnen, so hätte man nur das gefundene Maass mit  $\sqrt{0,6}$  zu multipliciren. Während des Durchganges durch den Beutel wird etwa die Hälfte an Mehl abgebeutelt, man könnte mithin die Leisten auch nach dem unteren Ende hin schmaler machen; das ist indess nicht nothwendig, weil nun nur eine etwas grössere Erhebung der Leiste stattfinden muss, bevor das Schrot zu fallen beginnt. Der Erhebungswinkel, bei welchem die letzten Reste herab fallen müssen, ist immer derselbe, und es handelt sich nur darum, das Minimum der Breite zu bestimmen, welches den Eckleisten für eine bestimmte Maximalleistung zu geben ist. Ist der Neigungswinkel geringer als  $\frac{1}{12}$ , dann nimmt in demselben Verhältniss die Geschwindigkeit ab, die Dicke der Schrotlage also zu, und es müsste dem entsprechend die Breite  $ab$  wachsen.

Der Umstand, dass bei diesen Beuteln stets nur ungefähr der sechste Theil der ganzen Beutelfläche wirksam ist, und sie in Folge dessen viel Raum wegnehmen, führte zu den folgenden Beutelconstruktionen, bei denen ebenfalls eine Reinigung des Mehles von der Kleie beabsichtigt und zum Theil gewiss auch erreicht wird. So construirte Fischer (in Hannover) ein schräg liegendes oberes Rüttelsieb. Durch die kräftig rüttelnde Bewegung sinken die schwereren Mehltheile zu Boden, die Kleie hält sich mehr auf der Oberfläche, wie dies schon jedes Handsieb zeigt, und man erhält ein weisses Mehl. Ferner hat Bohm (in Fredersdorf bei Berlin) einen Beutel construiert. Derselbe besteht aus einem halben Sechseck mit zwei parallelen Seitenwänden, und zwei einen stumpfen Winkel bildenden Bodenflächen, ist ebenfalls schräg gelagert und erhält eine oscillirende Bewegung. Die Wirkung ist eine combinirte, zwischen der eines gewöhnlichen Beutels und der eines ebenen Rüttelsiebes. Eine grössere Zukunft als diese Beutelconstruktionen scheinen aber diejenigen zu haben, bei welchen der Beutelprocess mit grösserer Kraft erfolgt. Nicht etwa, weil die Qualität des Mehles dann auch besser werden müsste, das dürfte keine nothwendige Folge sein, sondern weil bei einem kräftigen Beutelprocess aus demselben Schrote mehr feines Mehl abgebeutelt werden kann. Mehlpartikelchen, die an dem Griesse oder an den Schalen haften, lösen sich dabei noch los und brauchen nicht zum zweiten Male den Mahlgang zu passiren, wobei sie sich mit schlechterem Mehle vermischen können. In dieser vollkommneren Trennung des Mehles von den gröberen Schrottheilen scheint der wesentlichste Vortheil der folgenden Beutelconstruktionen zu liegen. Hühne (in Altona) construirte ursprünglich für

seinen Privatgebrauch einen Beutel, der auch in den Mühlen Eingang fand und aus einem cylindrischen, innen mit Gaze besogenen Holzgerippe besteht, in dessen Axe sich eine Flügelwelle schnell umdreht und dabei das Schrot gegen die Beutelfläche schleudert. Der Mantel erhält ebenfalls eine langsam rotirende Bewegung, damit sich kein Mehl auf der oberen Hälfte des Beutels ablagern und dieselbe dadurch unwirksam machen kann. Die Bewegungsrichtung ist dieselbe, wie die der Flügel. In Folge der Flügelgeschwindigkeit und der geringen Entfernung der Flügel von der Beutelfläche lässt sich die Bewegung des Schrotes nach der Längenrichtung durch eine geneigte Lage des Beutels nicht bewirken, es müssen die Flügel vielmehr die Form einer steilen Spirale erhalten, so dass die Geschwindigkeit dieser Bewegung von der Flügelgeschwindigkeit und nicht von der des Mantels abhängig wird. Die Dimensionen, welche diesen Beuteln gegeben werden (Fig. 90), sind bei einer Maximalleistung von etwa 6 bis 10 Centnern Schrot per Stunde 52,3 Centim. Durchmesser und 2,51 Meter Länge. Die Flügel machen 200 bis 300 Umdrehungen pro Minute, und die Tangente des Neigungswinkels der Spirale ist etwa  $\frac{1}{6}$ . An beiden Enden ist der Mantel durch eine kreisrunde Scheibe abgeschlossen, welche 48 Centimeter Durchmesser hat, so dass ein ringförmiger Zwischenraum von 20 Millim. bleibt, durch welchen das Schrot in den Cylinder und ebenso wieder hinaus gelangen kann. Ausserdem sind noch zwei solche Scheiben innerhalb des Cylinders angebracht, da sonst die Bewegung des Schrotes durch den Beutel zu schnell erfolgen würde. Am Eintritte des Schrotes ist der Mantel durch eine zweite ringförmige Scheibe abgeschlossen, welche das Herausfallen des Schrotes und der Kleie hindern soll, ähnlich wie bei den alten Beuteln. Verf. hat in Fig. 90 einen solchen Beutel nach Skizze und Beschreibung dargestellt, und fügt nur noch hinzu, dass der Mantel aus drei oder vier Theilen besteht, welche leicht abgenommen werden können, so dass man sich auch einen Reservemantel halten kann, der zur Anwendung kommt, wenn eine Reparatur an dem ersteren nöthig sein sollte, oder wenn man mit einem feineren oder gröberen Bezuge arbeiten will. Es sind in der Zeichnung nur zwei gegenüber stehende Flügel gezeichnet worden, in der Ausführung aber fünf oder sechs vorhanden. Die durch die kleine Riemenscheibe bewegte Flügelwelle dreht sich lose in der Nabe der grossen Riemenscheibe, welche den Mantel treibt. Etwas einfacher als in unserer Darstellung wird die Konstruktion noch, wenn man die vier Scheiben, welche innerhalb des Beutels liegen, zur Befestigung der Flügel benutzt und sie also in feste Verbindung mit der Welle bringt. Die Entfernung, in welcher sich die Flügel von dem Beutelbezuge bewegen, beträgt etwa 6 bis 7 Millimeter. Die Geschwindigkeit, mit welcher die Bewegung nach der Längenrichtung erfolgt, lässt sich durch Rechnung nicht bestimmen, jedenfalls ist sie beträchtlich grösser, als bei einem gewöhnlichen Beutel; es muss mithin auch der Querschnitt des Schrotes bei gleicher Arbeitsmenge ein viel geringerer sein. Könnte man annehmen, dass das Schrot auf der ganzen Peripherie gleichmässig vertheilt wäre, dann würde es vielleicht 0,5 Millim. dick liegen, könnte also von den Flügeln gar nicht erfasst werden. Die Möglichkeit, dass dasselbe von den Flügeln getroffen wird, ist überhaupt nur

in zwei Punkten vorhanden. Erstens an dem Theile der Beutelfläche, wo das Schrot sich ansammeln würde, wenn die Flügel nicht vorhanden wären und der Mantel einfach rotirte, also bei *ab* in Fig. 87. Hier findet in der That eine Ansammlung statt, das Schrot gleitet auf der Gazefläche und wendet sich, indem die oberen Theile bei *a* die schiefe Ebene nach *b* hinab gleiten. An dieser Stelle erfolgt der Beutelprocess, wie bei einem Beutel ohne Eckleisten. Wird die Ansammlung so dick, dass Theile des Schrotes von den Flügeln erfasst werden, so ändert dies nicht viel in der Wirksamkeit an dieser Stelle, die erfassten Theile werden aber nach oben längs der Beutelfläche geschleudert. Ein zweiter Angriff würde eintreten, wenn das Schrot an der oberen Hälfte der Cylinderfläche so viel an Geschwindigkeit verloren hätte, dass es dieselbe verlässt und sich senkt. Trotz der sehr bedeutenden Verzögerung, welche das Schrot durch die Reibung gegen die Beutelfläche und der einzelnen Theile gegen einander erleidet, dürfte dieser Fall nur bei denjenigen Theilen eintreten können, welche nicht die Flügelschwindigkeit von etwa 6,27 Meter erhalten haben. Auf der unteren Hälfte können die Flügel keine Wirkung mehr auf das Schrot ausüben, dort fällt es zum Theil durch die Schwere, zum Theil in Folge der Geschwindigkeit, die es noch hat, nach unten und wird durch den Mantel bis *ab* mitgenommen, wo es sich ansammelt, bis die Flügel es erfassen.

Die Kraft, mit welcher besonders im ersten Quadranten der Beutelprocess vor sich geht, ist die Ursache, dass man den Ueberzug, um Mehl von gleicher Qualität zu erhalten, feiner wählen muss, als bei der älteren Construction, und hierin scheint wieder hauptsächlich die Ursache zu liegen, dass das Mehl nicht schlechter ist, als von den alten Beuteln. Denn bei der stetigen Wendung des Schrotes wird die Annahme, dass die Kleientheile nicht ebenso gut die Gaze treffen, vielmehr die Mehltheile nach aussen, die Kleientheile nach innen zu liegen kommen, nicht zulässig sein. Wenn letztere dessen ungeachtet nicht in grosser Menge mit hindurch gehen, so kann dies nur an ihrer Gestalt und dem feineren Bezuge liegen. Obgleich die Produkte der Hühne'schen Beutel gut sein sollen, von den Erbauern sogar behauptet wird, dass das Mehl wesentlich besser ausfalle, als von den Beuteln älterer Construction, so hat sich Verf. doch mit der Form der Ausführung des Principes nicht recht befremden können, und deshalb einen Beutel construirt, der in den Figuren 88 und 89 dargestellt ist. Es war zunächst die Aufgabe, das Schrot womöglich in einem für das Durchbeuteln günstigeren Winkel gegen die Beutelfläche zu werfen, um dadurch auch gleichzeitig die Reibung und Abnutzung zu verringern. Das ist nur möglich, wenn der Flügeldurchmesser wesentlich kleiner ist, als der des Mantels. Um nun aber das Schrot treffen zu können, ohne dass die Masse sich in dem Beutel zu sehr ansammelt, hat Verf. dem Mantel drei Stück, etwa 5 Centim. breite, nach innen springende Leisten gegeben. Diese heben das Schrot, wie bei den gewöhnlichen Cylindern in die Höhe, und lassen es auf die Flügel fallen, welche es in der Richtung der Tangente fortschleudern. Während bei den Hühne'schen Beuteln die Luft ohne Hinderniss mit den Flügeln rotirt, stösst sich bei den neuen die Luft an den Leisten, und da sie

dort nicht nach aussen entweichen kann, so muss sie nothwendig die durch den Pfeil in Fig. 89 angedeutete Bewegungsrichtung annehmen, und es entsteht ein stetiger, nach der Welle hin gerichteter Luftstrom an jeder Leiste. Dieser trifft auch das fallende Schrot und treibt die leichten Kleientheile mehr nach der Mitte. Ferner ist der Weg, den die von den Flügeln getroffenen Schrottheilchen bis zur Beutelfläche machen, genügend, um die einen grösseren Luftwiderstand findenden Kleientheile etwas zurückzuhalten, so dass sie die Beutelfläche mit geringerer Kraft treffen, als die Mehl- und Griestheile, folglich auch nicht so leicht hindurch gehen können. Ein anderer Vortheil besteht in dem doppelten Antrieb, den die meisten Schrottheilchen bei jeder Umdrehung in dem Mantel erhalten. Dieselben kommen nämlich an der oberen Leiste zur Ruhe, fallen dort wieder herab und werden nun von den Flügeln zum zweiten Male getroffen. Es wird ferner auch unnöthig, die Bewegung des Schrotes nach der Längenrichtung durch eine spiralförmige Gestalt der Flügel zu bewirken, es genügt eine Neigung, wie sie jeder andere Cylinderbeutel hat, um eine ganz sichere und gleichförmige Fortbewegung herbeizuführen. Jedes Schrottheilchen wird durchschnittlich bei  $\frac{2}{3}$  Umdrehung des Mantels ein bis zwei Mal erfasst, so dass bei 30 Umdrehungen desselben pro Minute und bei der von dem Verf. gewählten Neigung von  $1\frac{1}{3}$  der Länge diese Einwirkung sich durchschnittlich 60 Mal für jedes Schrottheilchen wiederholen muss, welches die ganze Länge des Beutels passirt. Will man das Princip einer Centrifugalsichtmaschine, wie die Hühne'sche ist, in vollkommenster Form zur Ausführung bringen, dann muss dieselbe stehend construirt werden, und zwar so, dass in kurzen Absätzen durch einspringende Ringe das Schrot, wenn es einen Theil seiner Geschwindigkeit verloren hat, immer wieder von den Flügeln erfasst wird und einen neuen Antrieb erhält. Da die Schwere bei der gewöhnlich gewählten Geschwindigkeit nicht den Reibungswiderstand überwinden kann, so müssten auch hier die Flügel eine ebenso spiralförmige Gestalt erhalten, wie bei den liegenden Sichtmaschinen. Jedenfalls sind an den Sichtmaschinen noch mannigfache Verbesserungen anzubringen.

Ueber die Conservation von Getreide im Vacuum hat Louvel<sup>1)</sup> Mittheilungen gemacht.

A. H. Church<sup>2)</sup> analysirte eine Probe von Chapman's Weizenmehl vom ganzen Korne. Er fand 2,1 Proc. Stickstoff, entsprechend 13,39 Proc. Eiweisssubstanz, ferner 1,04 Proc. Asche mit 51,8 Proc. Phosphorsäure (während die Asche des gewöhnlichen Mehles höchstens 46,2 Proc. Phosphorsäure enthält). Auch H. Ludwig<sup>3)</sup> beschäftigte sich mit Mehlanalysen.

1) Louvel, Compt. rend. LXXII p. 120; Monit. scientif. 1871 p. 76.

2) A. H. Church, Chem. News 1871 Nr. 614 p. 100; Dingl. Journ. CCII p. 173; Chem. Centralbl. 1871 p. 600.

3) H. Ludwig, Arch. der Pharm. (2) CXCVII p. 106; Chem. Centralbl. 1871 p. 585.

Ueber Mehlaufbewahrung hat Poleck<sup>1)</sup> Mittheilung gemacht, Bekanntlich nimmt Mehl, das längere Zeit in Fässern aufbewahrt gewesen, einen „Fassgeruch“ an und fragt es sich, ob dieser Fassgeruch schon den Anfang einer für die Brotbereitung nachtheiligen Veränderung bezeichne. Nach den Untersuchungen des Verf.'s ist dem allerdings so. Der Kleber der Mehlsorten, welche den erwähnten Geruch zeigten, war zum Theil in eine lösliche Modifikation übergegangen und das Mehl hatte an seiner teigbildenden Kraft verloren. Von fünf untersuchten Mehlsorten war das Mehl Nr. 2 in Säcken und die anderen vier Sorten in Fässern aufbewahrt; die Analyse ergab im normalen schönen Mehl Nr. 2 11,06 Proc. Kleber und 1,44 Proc. lösliche Eiweissstoffe, während in den vier anderen das Verhältniss dieser beiden Bestandtheile war: 1. 8,37 Proc. zu 2,14 Proc., 3. 7,4 Proc. zu 6,9 Proc., 4. 7,23 Proc. zu 4,44 Proc. und 5. 6,54 Proc. zu 6,46 Proc. Die Mehlsorten Nr. 3 und Nr. 5 mit dem höchsten Gehalt an löslichen Eiweissstoffen reagirten zugleich sauer, während die drei übrigen neutral waren. Die Ursache dieser chemischen Umwandlung findet Verf. in dem Umstande, dass in den Fässern das Mehl seine Temperatur nicht ausgleichen kann und mit der Atmosphäre in keinem Verkehr steht. Daher erhalte sich das Mehl in Säcken viel länger ganz frisch. Ferner ist es eine Thatsache, dass das Sauerwerden einer Mehlmasse sich mehr in der Mitte und viel schwächer nach aussen hin entwickelt, was offenbar gleichfalls von dem erschwerten Luftzutritt nach dem Innern herrührt.

W. Danckwortt<sup>2)</sup> hat die von Bamihl<sup>3)</sup> angegebene Methode der Mehluuntersuchung geprüft und brauchbar gefunden. Dieselbe dient dazu, eine (zum Zwecke der Steuerdefraudation vorgenommene) Verfälschung des Roggenmehls mit Weizenmehl zu erkennen, und gründet sich darauf, dass das Roggenmehl beim Auswaschen eine andere Menge Rückstand lässt, als Weizenmehl. Das Auswaschen wird in einem doppelten Beutel von seidnem Müllertuch zwischen Nr. 10 und 14 vorgenommen und bis zur völligen Entfernung der Stärke fortgesetzt. Dem Mehle setzt man aber, um das Trocknen zu erleichtern, zweckmässig eine bestimmte Menge ausgegohrene und völlig ausgewaschene Kleie zu. Verf. bediente sich des Tuches Nr. 12, trocknete die Mehlsorten und die Kleie vorher im Wasserbade und den gewonnenen Kleber 2 Tage ebenso. Ein Gemenge von 10 Grm. Roggenmehl und 1 Grm. Kleie gab so 0,5—0,8 Proc. Rückstand, reines Roggenmehl gab bei derselben Behandlung 7,0—8,0 Proc., Mischungen von 7,5 Roggenmehl und 2,5 Weizenmehl 1,0—2,0 Proc., Mischungen gleicher Theile beider Mehle 3,0—3,5 Proc. Diese Zahlen sind die Mittel aus je drei Proben der

1) Poleck, Dingl. Journ. CC p. 343; Polyt. Centralbl. 1871 p. 790; Polyt. Notizbl. 1871 p. 252; Chem. Centralbl. 1871 p. 230; Zeitschrift für analyt. Chemie 1871 p. 366; Hess. Gewerbebl. 1871 p. 224; Jahrbuch für Pharm. 1871 XXXVI p. 168; Chemic. News 1871 Nr. 604 p. 310.

2) W. Danckwortt, Buchn. Repert. XX p. 47; Arch. der Pharm. (2) CXLV p. 47; Zeitschrift für analyt. Chemie 1871 p. 366; Chem. Centralbl. 1871 p. 230.

3) Jahresbericht 1856 p. 199.

Mehlsorte und je drei Proben der Mischungen. Der Rückstand des reinen Weizenmehles bildet feucht eine zusammenhängende Masse, der des reinen Roggenmehles dagegen ist ganz locker und der von Mischungen beider bildet zusammengeklebte etwa linsengrosse Stücke. Das Mikroskop gestattet eine sichere Unterscheidung beider Mehlsorten nicht.

### *Literatur.*

- 1) Fr. Kick (o. ö. Professor der mechan. Technologie am deutschen polytechnischen Landesinstitute des Königreichs Böhmen), Die Mehlfabrikation. Ein Lehrbuch des Mühlenbetriebes. Mit 20 lithographirten Tafeln und vielen Holzschnitten. Leipzig 1871. Arthur Felix.

Bei dem hohen wirtschaftlichen Interesse, welches die Mehlfabrikation zu beanspruchen das Recht hat, muss ein Werk wie das vorliegende, welches das Gesammte des erwähnten Industriezweiges (Rohmaterialien der Mehlbereitung, Bau der wichtigsten Getreidefrüchte — ein zum Theil von Prof. Dr. Vogel in Prag bearbeiteter Abschnitt — Krankheiten und Feinde des Getreides, Aufbewahrung desselben, Vorbereiten des Getreides zum Vermahlen, Schroten durch die Walzmühlen, Mahlgänge neuerer Konstruktion, Beuteln der Mehlorprodukte, Putzen der Griesse, Methoden der Mehlerzeugung, Technologie des Mehles etc.) in gemeinfasslicher Weise darzustellen bestrebt ist, um so mehr eine höchst willkommene Erscheinung sein, als, wenn wir von der verdienstvollen Arbeit des Altmeisters M. Rühlmann über die Getreidemühlen, ferner von den verdienstvollen Werken Rollet's und Wicke's absehen, die Technologie des Mühlwesens noch sehr im Argen lag und fast nur von Empirikern, aller Wissenschaftlichkeit bar, behandelt wurde. Der Verf. hat seine schwierige Aufgabe durch seine schlichte, aber übersichtliche Darstellungsweise, so wie durch gewissenhafte Benutzung des literarischen Materials bis in die neueste Zeit nach inniger Ueberzeugung des Referenten in vollkommener Weise gelöst. Wenn schliesslich noch die vortreffliche typographische Ausstattung hervorgehoben wird, welche durch gut ausgeführte Tafeln und Holzschnitte die Anschaulichkeit der Darstellung erfolgreich unterstützt und belebt, so dürften hierdurch in dem Fr. Kick'schen Werke alle Eigenschaften vereinigt sein, um demselben die warme Theilnahme des technologischen Publikums dauernd zu sichern.

E. Z.

### **Stärke und Dextrin.**

W. Schultze<sup>1)</sup> stellte Versuche an über die Kartoffelprobe mittelst Kochsalzlösung. Bekanntlich ermittelt man den Stärkemehlgehalt der Kartoffeln durch das specifische Gewicht derselben. Zur Bestimmung des specifischen Gewichts der Kartoffeln ist eine grosse Reihe von Methoden vorgeschlagen worden<sup>2)</sup>. Unter diesen Methoden befindet sich eine, welche vorschreibt, man solle etwa 12 gut gereinigte Kartoffeln auf eine stark concentrirte Kochsalzlösung legen, dann diese mit Wasser verdünnen, bis die eine Hälfte der Kartoffeln zu Boden gesunken sei, und nun das speci-

1) W. Schultze, Dingl. Journ. CCII p. 86; Polyt. Centralbl. 1871 p. 1379.

2) Jahresbericht 1858 p. 281; 1859 p. 328; 1860 p. 338.

fische Gewicht der Salzlösung ermitteln: das gefundene specifische Gewicht repräsentire das mittlere specifische Gewicht der untersuchten Kartoffeln <sup>1)</sup>). Diese Methode wird in den meisten Fabriken zur Untersuchung der Kartoffeln angewendet. Die Ansichten über ihren Werth sind getheilt: mehrere Spiritusfabriken empfehlen sie als rasch und zuverlässig arbeitend; Balling <sup>2)</sup> dagegen widersetzt sich ihr, indem er schreibt: „Diese Methode kann deshalb kein richtiges Mittel geben, weil die Kartoffeln ungleich gross sind, die halbe Anzahl derselben deshalb nicht auch ihr halbes Gewicht repräsentirt, ferner weil sehr schwere mit minder schweren Knollen zu Boden sinken, und weil sehr leichte mit minder leichten schwimmen bleiben, und man nie weiss, in welchem Verhältniss die specifischen Schwere der zu Boden gesunkenen und diejenigen der schwimmend gebliebenen zu einander stehen. In Bezug auf Richtigkeit des Resultates muss diese Methode der directen Wägung jedenfalls nachstehen.“ Obgleich die Richtigkeit dieses Urtheiles sofort einleuchtet, konnte der Verf. sich doch noch nicht beruhigen; er wollte vielmehr die Unzuverlässigkeit und die Unrichtigkeiten durch vergleichende Wägungen, durch Zahlen festgestellt sehen. Darum führte er die nachfolgenden Versuchsreihen aus. Die Versuchsreihe A wurde ausgeführt mit nicht sortirten Kartoffeln, mit Kartoffeln, wie ein Griff mit der Schaufel in einen grossen Haufen sie ergab. Zu jeder Versuchsnummer wurden 10 gut gereinigte Kartoffeln angewendet. Das mittlere specifische Gewicht derselben wurde jedes Mal erst durch Kochsalzlösung auf oben angegebene Weise ermittelt und dann durch eine directe Wägung mit der hydrostatischen Balkenwaage in der Luft und in Wasser von  $+ 14^{\circ}$  R. controlirt.

A. Versuche mit nicht sortirten Kartoffeln.

Nr. des Versuches	Anzahl der Kartoffeln	Spec. Gewicht derselben, best. durch Kochsalzlösung bei $+ 14^{\circ}$ R.	Diesem entsprechenden der Stärkemehlgelalt in Procenten.	Spec. Gewicht derselben, bestimmt durch directe Wägung in der Luft und in Wasser von $+ 14^{\circ}$ R.	Diesem entsprechenden der Stärkemehlgelalt in Procenten.	
1	10	1,0899	16,35	1,0912	16,58	Die Procente des Stärkemehls wurden aus den specifischen Gewichten mit Hilfe der bekannten Balling'schen Tabelle bestimmt.
2	10	1,0899	16,35	1,0813	14,27	
3	10	1,0972	17,99	1,1300	25,99	
4	10	1,0886	16,11	1,1132	21,81	
5	10	1,0897	16,35	1,0975	17,99	
6	10	1,0966	17,99	1,1039	19,65	
		Durchschnitt 16,52		Durchschnitt 19,38		

Diese Versuchsreihe zeigt also die Unzuverlässigkeit dieser Kochsalzmethode. Aendert man jedoch die Kochsalzmethode dahin ab, dass man zu

1) Eine allgemein verständliche Beschreibung dieser Probe lieferte J. Nessler, Dingl. Journ. CC p. 342.

2) Balling, Gährungskemie I p. 313.



jedem Versuche nur gleich grosse Kartoffeln nimmt, so liefert sie Resultate, welche sich weniger von der Wahrheit entfernen, ja oft ganz genau übereinstimmen mit den durch directe Wägungen gefundenen Zahlenwerthen. Die Versuchsreihe B zeigt dies. Es wurden zu jedem Versuche fünf möglichst gleich grosse Kartoffeln genommen. Das specifische Gewicht der Kochsalzlösung wurde dann ermittelt, wenn von den fünf Kartoffeln zwei am Boden des Gefässes lagen, zwei auf der Oberfläche und eine in der Mitte der Flüssigkeit schwammen. Darauf Controlirung durch directes Wägen in der Luft und in Wasser von  $+ 14^{\circ}$  R.

### B. Versuche mit sortirten Kartoffeln.

Nr. des Versuches	Anzahl und Grösse der Kartoffeln	Specifisches Gewicht derselben, bestimmt durch Kochsalzlösung bei $+ 14^{\circ}$ R.	Diesem entsprechenden Stärkemehlgehalt in Procenten.	Specifisches Gewicht derselben, bestimmt durch directe Wägung in der Luft und in Wasser von $+ 14^{\circ}$ R.	Diesem entsprechenden Stärkemehlgehalt in Procenten
1	5 grosse	1,0952	17,52	1,0948	17,52
2	5 mittelgrosse	1,0933	17,05	1,0897	16,35
3	5 "	1,0920	16,81	1,0922	16,81
4	5 "	1,0695	11,54	1,0717	12,22
5	5 "	1,0873	15,65	1,0890	16,11
6	5 "	1,0967	17,99	1,0993	18,46
		Durchschnitt	16,09	Durchschnitt	16,24

Liefert die abgeänderte Kochsalzmethode auch Resultate, welche schon brauchbar sind zur Schätzung des Werthes der Kartoffeln im Brennereibetriebe, so ist sie doch nicht empfehlenswerth, weil sie ausserordentlich zeitraubend ist. Für die grosse Praxis wie für die wissenschaftliche Untersuchung ist die Methode der directen Wägung in der Luft und in Wasser die beste, weil sie sicher und rasch arbeitet.

In dem nun vollständig erschienenen Werke „Fachmännische Berichte über die österreichisch-ungarische Expedition nach Siam, China und Japan (1868—1871)“, herausgegeben von K. v. Scherzer (Stuttgart, Jul. Maier, 1872), theilt Jul. Wiesner<sup>1)</sup> die interessante Thatsache mit, dass er unter den von der Expedition mitgebrachten Artikeln aus Bombay auch gefärbte Stärke zum Färben von Zeugen etc., im indischen Handel Guläl genannt, erhalten habe. Es ist dies ein Produkt, welches im Aussehen und in der Verwendung mit der Aufsehen erregenden gefärbten Stärke der englischen Stärkefabriken (Colman & Co., Reckit & Sons etc.; auch in Deutschland und zwar in der Fabrik von Bestelmeyer zu Langenau in Württemberg wird derartige Stärke hergestellt) die grösste Aehnlich-

1) K. v. Scherzer, Fachmänn. Berichte über die österreichisch-ungar. Expedition nach Siam, China und Japan; Stuttgart 1872. J. Maier.

keit besitzt und entschieden auch für die gleichen Zwecke, nämlich in Kleisterform zum gleichzeitigen Färben und Appretiren von Zeugen und anderen Gegenständen, verwendbar ist. Diese Waare bildet ein prächtig gefärbtes, überaus feines Pulver. Die Farbe ist ein lebhaftes Carmin mit einem Stich in's Violette, welche sich durch Erhitzen bis auf 100° C. kaum merklich verändert; durch stärkere Erhitzung geht die Farbe des Pulvers anfänglich in Ziegelroth und schliesslich in Braun über. Durch Einwirkung alkalisch reagirender Substanzen auf das Pulver wird es lebhaft violett, durch Säuren mennigroth. Kaltes Wasser entzieht dem Pulver nur wenig Farbe, mit heissem Wasser bildet es einen Kleister von carminrother Farbe. Eine genaue Untersuchung der Waare hat gezeigt, dass das Produkt nicht importirt ist. Die Rohstoffe, welche zu dessen Darstellung dienten, nämlich ein in Indien gewonnenes Stärkemehl und der von einer indischen Sorte des Rothholzes herrührende Farbstoff lassen schliessen, dass der Körper in Indien dargestellt wurde. Es sind nämlich alle gefärbten Stärkemehle, sowol die englischen als auch die deutschen, durch Anilinfarben tingirt und es ist wol keinem Zweifel unterworfen, dass aus England nach Bombay gebrachte Stärke in derselben Weise gefärbt sein müsste. Die Stärkekörnchen, im Mikroskop gesehen von rosenrother Farbe, entstammen zweifellos einer Curcuma-Art, höchst wahrscheinlich der *C. angustifolia*, wie ihre Formverhältnisse schliessen lassen. Die Reaktionen des Farbstoffes dieser Stärke lassen schliessen, dass er einem Rothholz entstamme. Die Farbenänderungen, welche ein neutraler wässriger Auszug aus Sapanholz (von *Caesalpinia Sapan L.*) an der Luft, am Licht, endlich bei Einwirkung von Säuren und Alkalien, im Vergleich zu einem wässrigen Auszug des Farbstoffes der in Rede stehenden Waare zeigt, lassen wol keinen Zweifel darüber übrig, dass das in Indien so häufig zum Färben verwendete Sapanholz, im Handel von Bombay „Patang“ genannt, zur Bereitung des „Gulal“ diene. Wiesner hat sich durch Versuche überzeugt, dass sich das genannte Produkt sehr leicht nachahmen lässt. Bereitet man nämlich einen wässrigen Auszug aus Sapanholz, dessen anfänglich gelbliche Farbe durch Zwiebelroth in die Farbe der Lösung von doppeltchromsaurem Kali übergeht, versetzt denselben mit einer Spur von Ammoniak und fügt Stärke hinzu, so fällt diese als schön carminrothes Pulver zu Boden. Darüber bleibt eine schwach gelbröthliche Flüssigkeit zurück.

V. Griessmayer<sup>1)</sup> (in München) veröffentlichte die Ergebnisse seiner Untersuchungen über Stärke und Dextrin. Die Hauptmittel zur Unterscheidung der Stärke und der Dextrinarten sind Jod und Gerbsäure; man darf aber nicht mit zu concentrirten Flüssigkeiten arbeiten. Der Verf. benutzte bei seinen Versuchen folgende Flüssigkeiten: Eine  $\frac{1}{10000}$ -normale Jodlösung, aus der  $\frac{1}{10}$ -normalen durch Verdünnen mit Wasser auf das Tausendfache dargestellt. Eine wässrige Gerbsäurelösung von 3,5 Grm. reinen

1) V. Griessmayer, Annal. der Chemie und Pharm. CLX p. 40—56; Bayer. Bierbrauer 1871 Nr. 6 p. 89; Polyt. Centralbl. 1871 p. 1103; Chem. Centralbl. 1871 p. 636.

Tannins in 800 Kubikcent. Einen filtrirten Kleister, welchem der Verf. immer folgende Concentration gab: 3,5 Grm. Weizenstärke wurden mit 50 Kubikcent. Wasser kalt angerührt und sodann in 800 Kubikcent. siedendes Wasser gegossen; man liess noch einige Minuten aufkochen und filtrirte heiss, wobei jedoch immer ein sehr beträchtlicher Rückstand auf dem Filter blieb.

Wenn man in 20 Kubikcent. von obiger Kleisterlösung  $\frac{1}{10000}$ -normale Jodlösung, resp. Gerbsäurelösung von angegebener Concentration tropfen lässt, so erhält man, wenn die Stärkelösung bei gewöhnlicher Temperatur exponirt wird, an den einzelnen auf einander folgenden Tagen folgende Reaktionen: Erster Tag. a) Mit Jod: 1 bis 7 Kubikcent. Jodlösung erzeugen gar keine Reaction; die Flüssigkeit bleibt farblos; erst bei Zusatz von 7,5 bis 8 Kubikcent. tritt eine violette Nuance auf. Lässt man nun weiter Jodlösung zufließen, so erhält man zwischen 9 und 10 Kubikcent. einen blauen Stich, der aber erst bei 16 Kubikcent. deutlich hervortritt. Bei 20 Kubikcent. überwiegt das Blau über das Violet entschieden und sättigt sich so fortwährend bis zu 25 Kubikcent., wo übrigens noch immer ein violetter Stich bemerkbar bleibt. b) Mit Gerbsäure: Der erste Tropfen erzeugt sofort eine Fällung von gerbsaurer Stärke; schüttelt man, so löst sich dieselbe, um beim nächsten Tropfen wieder heraus zu fallen, und dann definitiv. Erwärmt man, so verschwindet der Niederschlag; beim Erkalten stellt er sich wieder ein. Nicht filtrirter frischer Kleister verhält sich ebenso. Zweiter Tag. a) Mit Jod: Bei 8 Kubikcent. schwach violet; bei 12 Kubikcent. blauer Stich, der immer zunimmt etc., wie am ersten Tage. b) Mit Gerbsäure, wie am ersten Tage. Dritter Tag. a) Mit Jod: wie am ersten Tage. b) Mit Gerbsäure: wie am zweiten Tage. Vierter Tag. In der Kleisterlösung ist bereits eine flockige Ausscheidung sichtbar; sie wird neuerdings filtrirt, und die Reaktionen sind ähnlich wie am dritten Tage. Fünfter Tag. a) Mit Jod: Bei 11 Kubikcent. schwach violet; bei 17 Kubikcent. Stich ins Blaue, welches bis zu 25 Kubikcent. immer intensiver wird, aber mehr ins Lila spielt. b) Mit Gerbsäure: wie am dritten Tage. Sechster Tag. a) Mit Jod: Erst bei 20 Kubikcent. tritt ein merklich violetter Ton auf, der bis zu 25 Kubikcent. nicht stark wächst. b) Mit Gerbsäure: Bei einigen Tropfen entsteht zwar ein Niederschlag, aber er verschwindet wieder beim Schütteln; erst mehrere Tropfen erzeugen einen dauernden Niederschlag. Siebenter Tag. a) Mit Jod: Bei 22 Kubikcent. violetter Ton, der bei 25 Kubikcent. ins Rothe übergeht und bei 30 Kubikcent. rein roth wird. b) Mit Gerbsäure: Erst mit 10 Kubikcent. entsteht Opalisirung, und nach einiger Zeit setzt sich ein geringer Niederschlag ab. Achter Tag. a) Mit Jod: Bei 10 Kubikcent. rother Stich, der nach Maassgabe des Zufusses von Jodlösung wächst und bei 20 Kubikcent. schon vollkommen roth wird. b) Mit Gerbsäure: Ueberschuss des Fällungsmittels erzeugt nur Opalisirung. Neunter Tag. a) Mit Jod: roth. b) Mit Gerbsäure: keine Fällung. Zehnter Tag. a) Mit Jod: keine Färbung. Mit Ueberschuss von Jodlösung gelbliche Färbung, von der verdünnten Jodlösung herrührend. b) Mit Gerbsäure: nichts. In dieser Verfassung bleibt die Kleisterlösung nun 1 bis 2 Tage, und dann bildet sich Zucker, der mit Fehling'scher Lösung leicht nachgewiesen werden kann. Nach weiteren

8 Tagen ist auch der Zucker verschwunden, und die Flüssigkeit ist stark sauer, welches weitere Verhalten hier nicht in Betracht kommt.

Nach den mitgetheilten Thatsachen hat man drei Stadien oder Metamorphosen anzunehmen, welche die Stärke durchlaufen muss, wenn man sie mit heissem Wasser behandelt und dann die Lösung sich selbst überlässt, bis die Stärke schliesslich in Glykose und andere Produkte verwandelt ist.

α) Stärkelösung (Dextrin Balling's, Granulose). Wenn man den Kleister in obiger Weise bereitet und heiss filtrirt, so hat man eine ganz klare Lösung. Erst nach längerem Stehen und völligem Erkalten opalisirt sie; nach einigen Tagen setzt sie einen Niederschlag ab; filtrirt man von demselben ab, so hat man wieder eine völlig klare Lösung, die aber freilich schon einiges Dextrin enthält. Eine völlig dextrinfreie Stärkelösung (Kleister) kann man auf dem angegebenen Wege überhaupt nicht erhalten; denn nach den mitgetheilten Versuchen erhält man in ganz frisch bereiteten, filtrirten Lösungen mit 6—10 Kubikcent. der  $\frac{1}{10000}$ -normalen Jodlösung nie Blau, sondern immer Violett, und mit Gerbsäure gewahrt man immer beim ersten Tropfen einen beim Schütteln verschwindenden Niederschlag, weil die Gerbsäure grössere Verwandtschaft zum Dextrin hat, als zur Stärke, und sich deshalb erst nach vollständiger Sättigung des Dextrins mit letzterer befasst. Die rothe Farbe des Joddextrins giebt mit der blauen der Jodstärke Violet als Farbe der Mischung. Setzt man mehr Jod zu, so wird natürlich die geringe Dextrinreaktion durch die intensive Stärkereaktion theilweise oder ganz verdeckt.

β) Dextrin I, durch Jod geröthet werdendes Dextrin. Ueberlässt man Stärkelösung ca. 8 Tage sich selbst, während dessen sich schon ein flockiger Niederschlag absetzt, so erhält man nach Zusatz von ca. 10—20 Kubikcent.  $\frac{1}{10000}$ -normaler Jodlösung Roth. Dieses Roth entspricht einem Dextrin, welches sich beim Maischen sowol als bei der künstlichen Dextrindarstellung bildet. Doch erscheint es kaum je allein, sondern ist immer von einem anderen Dextrin (II) begleitet, welches mit Jod eine farblose Verbindung giebt. Das Dextrin I wird auch bei Gegenwart von sehr viel Stärke ganz gut angezeigt, wenn man nur mit der verdünnten Jodlösung reagirt; bevor das Dextrin vollständig gesättigt ist, entsteht keine Stärkereaktion. Ist aber umgekehrt viel Dextrin und sehr wenig Stärke vorhanden, so wird die Stärkereaktion so lange verdeckt, als man nicht concentrirte Jodlösung verwendet, so dass man beide Körper sehr gut neben einander erkennen kann. Gerbsäure von mässiger Concentration (wie oben) fällt Dextrin nicht, und wenn Stärke daneben vorhanden ist, so löst sich der beim Einfallen entstehende Niederschlag immer wieder, bis alles Dextrin gebunden ist.

γ) Dextrin II. Wenn Kleister länger als etwa 8 Tage unter Zutritt von Luft sich selbst überlassen bleibt, so tritt ein Moment ein, wo  $\frac{1}{10}$ -normale Jodlösung beim Eintropfen zwar einen rothen Streifen zur Erscheinung bringt, der aber gleich wieder verschwindet; am nächsten Tage entsteht dann vielleicht auch dieser nicht mehr, aber ohne dass bereits durch Fehling'sche Lösung in der Flüssigkeit Zucker nachzuweisen wäre. In diesem letzteren Falle wird Ueberschuss von Jod gar keine Färbung bedingen; im ersteren wird alle

dings die Reaktion von Dextrin I eintreten. Gerbsäure erzeugt in beiden Fällen keine Fällung. Man hat es also hier mit einem Körper zu thun, welcher die Eigenschaft von Dextrin I verloren hat, ohne aber schon die des Zuckers erhalten zu haben. Der Verf. nennt ihn Dextrin II, gegen Jod passives Dextrin. Dieser Körper hat die grösste Verwandtschaft zum Jod, eine stärkere, als das Dextrin I; denn wenn beide zusammen vorhanden sind, wie in einer Kleisterlösung, die länger gestanden hat und schon keine Stärke mehr enthält, so erhält man so lange keine rothe Reaktion, als nicht alles Dextrin II an Jod gebunden ist. In der frisch bereiteten Stärkelösung muss dieses Dextrin II ebenfalls schon präexistiren, beziehungsweise durch die Behandlung mit heissem Wasser gebildet werden; denn man kann 5—6 Kubikcent. der verdünnten Jodlösung anwenden, ohne auch nur eine Spur von einer Reaktion zu bekommen; dann erst taucht die violette Farbe auf, welche das Vorhandensein von Dextrin I anzeigt. So sind denn in der frischesten Stärkelösung sofort beide Dextrinderivate coëxistent, wenn auch nur in ganz geringer Quantität.

Käufliches Dextrin, dessen Darstellungsweise der Verf. nicht in Erfahrung bringen konnte, verhielt sich folgendermaassen: a) gegen Jod: mit einigen Tropfen einer  $\frac{1}{10000}$ -normalen Lösung keine Reaktion, mit  $\frac{1}{1000}$ -Normallösung aber sofort intensiv roth; b) gegen Gerbsäure: einige Tropfen erzeugen einen starken Niederschlag, der aber beim Schütteln so lange wieder verschwand, bis das Fällungsmittel im Ueberschusse angewendet wurde. Dieses Handelsprodukt enthält also wesentlich Dextrin I, sehr wenig Dextrin II und ziemlich viel Stärke. Schön weisses Bierdextrin, nicht völlig frei von Eiweissstoffen, verhielt sich, wie folgt: a) gegen Jod: weder  $\frac{1}{10000}$ - noch  $\frac{1}{1000}$ -normale Jodlösung färbt es; erst mit einigen Tropfen  $\frac{1}{10}$ -normaler Jodlösung wird es roth; b) gegen Gerbsäure: keine Fällung. Man hat also hier eine Mischung von beiden Dextrinarten. Dextrin II ist in ziemlicher Menge vorhanden, Dextrin I aber immerhin stärker vertreten.

Dubrunfaut hat die Darstellung eines neuen Körpers beschrieben, welchem er eminente Vortheile vor der bis dahin üblichen Diastase vindicirt, und den er Maltin<sup>1)</sup> nennt. Wenn man die betreffende Abhandlung gesehen hat, so ist man nicht im geringsten Zweifel darüber, dass dieses Maltin in der Praxis nun und nimmer zur Verwendung gelangen wird. Da aber selbst unpraktische Dinge doch immerhin von theoretischer Seite Interesse haben können, so machte der Verf. sich daran, dieses Maltin laut Vorschrift darzustellen und seine Wirkungen zu untersuchen. Dubrunfaut empfiehlt, einen bei 40° C. dargestellten Malzauszug mit Gerbsäure zu fällen, und dann mit dem Niederschlage, gerbsaurem Maltin, Stärke in Dextrin und Zucker umzuwandeln. Der Verf. hat dies gethan, zugleich aber auch einen Malzauszug bei 70° dargestellt und gefällt, um durch den Unterschied allenfalls eine werthbare Thatsache zu erhalten. 235 Grm. Darrmalz wurden mit 1175

1) Jahresbericht 1868 p. 550.

Kubikcent. Wasser eingemaischt und allmählig auf  $40^{\circ}\text{C}$ . gebracht, dann ca. eine Stunde lang auf dieser Temperatur erhalten. Die Würze wurde mit concentrirter Tanninlösung (60 Grm. im Liter) gefällt — was jedoch nur unvollständig gelingt —, der Niederschlag filtrirt und ausgewaschen. Einen Ueberschuss von Gerbsäure muss man hierbei vermeiden, da die Flüssigkeit alsdann nicht klar abfiltrirt. Eine zweite Probe von 235 Grm. Malz behandelte der Verf. ebenso; nur liess er die Temperatur der Würze bis auf  $70^{\circ}\text{C}$ . steigen und erhielt sie eine Stunde lang in dieser Temperatur. Beide Niederschläge wurden so lange ausgewaschen, bis weder Zucker noch Dextrin mehr im Waschwasser nachweisbar war. Dann wurden sie im Wasserbade getrocknet, worauf sie braune Pulver von ziemlich gleichem Verhalten darstellten, in denen das Millon'sche Reagens unzweifelhaft Eiweiss nachwies. Nachdem der Verf. auf dem mitgetheilten Wege möglichst reines Material erhalten hatte, machte er mit demselben zwei Maischversuche, um zu sehen, ob das Maltin die angepriesene grossartige Wirkung ausübe, und zwar wendete er dasselbe im noch feuchten Zustande, frisch ausgewaschen, an. Die Resultate waren in beiden Fällen gleich. Der Verf. maischte immer 20 Grm. Stärke mit 160 Kubikcent. Wasser ein, verkleisterte dieselben, liess dann auf  $50^{\circ}\text{C}$ . abkühlen, setzte ca. 15 Grm. des feuchten Maltin-Niederschlags zu und digerirte damit bei  $70^{\circ}\text{C}$ . etwa  $\frac{3}{4}$  Stunden lang. Es trat eine gewisse Verflüssigung der Masse ein; man erhält wol ein graues Magma, aber keine Würze. Das Filtriren geht schwer von Statten, und das Filtrat stellt eine stark opalisirende, graue Flüssigkeit dar, welche mit Jodlösung roth wird und mit Fehling'scher Lösung starke Zuckerreaktion giebt. Die Hauptmasse der Stärke verbleibt jedoch in einem halb aufgeschlossenen Zustande auf dem Filter. Dieser Rückstand wird zwar mit sehr stark verdünnter Jodlösung roth — da er ja viel Dextrin enthält —; aber mit einem Tropfen  $\frac{1}{10}$ -normaler Jodlösung nimmt er eine intensiv blaue Färbung an. Bemerkenswerth ist das Verhalten dieses Rückstandes unter dem Mikroskope. Bringt man eine Spur von  $\frac{1}{10}$ -normaler Jodlösung darauf, so sieht man, dass alle Stärkekörner desaggregirt sind; die Tegumente färben sich blau, und man nimmt ausserdem einige braune Körnerchen wahr, wol auf stickstoffhaltige Substanz hinweisend. Wenn man nun hierzu einige zerdrückte Körnchen frischer Stärke bringt, so erscheinen diese vollständig ungefärbt. Man sieht nach dem Mitgetheilten, dass das gerbsaure Maltin Dubrunfaut's allerdings wol einige diastatische Wirkung äussert, dass dieselbe aber ganz unzureichend ist und für die Praxis gar nicht in Betracht kommen kann. Das Maltin ist, wie der Verf. bemerkt, „eine Diastase von rein platonischem Charakter“.

Zur billigen Darstellung von reinem Dextrin empfiehlt O. Ficin<sup>1)</sup> 300 Thle. Kartoffelstärke mit 1500 Thln. kaltem destillirtem Wasser umzurühren, darauf 8 Thle. Oxalsäure zuzusetzen und die Mischung

1) O. Ficin<sup>1)</sup>, Pharm. Centralhalle 1871 p. 220; Dingl. Journ. CCI p. 375; Polyt. Centralbl. 1871 p. 926 u. 1391; Polyt. Notizbl. 1871 p. 351; Deutsche Industriezeit. 1871 p. 308; Chemic. News 1871 Nr. 620 p. 181.

unter öfterm Umrühren im Wasserbad so lange zu erhitzen, bis Jodlösung keine Stärkereaktion mehr ergibt. Ist dieser Moment eingetreten, so wird sogleich mit kohlensaurem Kalk neutralisirt und zwei Tage lang kalt stehen gelassen, dann filtrirt und in einer Porcellanschale im Wasserbad abgedunstet. Ist der Rückstand in der Schale soweit abgedampft, dass er nicht mehr an den Fingern klebt, so sticht man die zähe Masse mit einem Spatel heraus, zieht sie dünn aus und trocknet auf Papier im Trockenschrank völlig aus. Die Ausbeute beträgt 220 Thle. und würde sich das Pfund (die Arbeit nicht gerechnet) auf 8 Sgr. stellen. Später giebt der Verf. an, dass man auch aus rohem Dextrin durch Dialyse sich reines Dextrin darstellen könne.

A. Freund<sup>1)</sup> bestimmte die Produkte der sauren Gährung der Weizenkleie und fand Ameisensäure, Essigsäure, Buttersäure und Capronsäure, dagegen keine Propionsäure.

#### *Literatur.*

- 1) Johann Koffer, Das Grahambrod (Weizenschrotbrod) und seine Leistungsfähigkeit in Betreff der Ernährung, Verdauung und Ausscheidung. Wien 1871. Rud. Lechner's k. k. Universitäts-Buchhandlung.

#### **B r o t.**

G. Meyer<sup>2)</sup> hat Versuche angestellt über die Nährfähigkeit verschiedener Brotsorten, die sich auf Menschen und auf Hunde beziehen. Auf die Ernährungsversuche am Hund, welche nur mit einer Brotsorte, dagegen mit mancherlei Zusätzen angestellt sind, beabsichtigen wir hier nicht näher einzugehen; dieselben beweisen übrigens, dass es kaum möglich ist, einen Organismus, der auf Fleischnahrung angewiesen ist, mit Brot allein zu ernähren. Von weit allgemeinerem Interesse sind die Versuche am Menschen, welche mit vier bekannten Brotsorten durchgeführt wurden und einige Fragen zur Entscheidung gebracht haben, über welche seit Jahrzehnten ohne sichere experimentelle Anhaltspunkte debattirt wird. Die vier angewendeten Brotsorten waren:

- 1) Das nach der von Horsford und Liebig<sup>3)</sup> angegebenen Methode dargestellte Roggenbrod.
- 2) Münchener Roggenbrod, welches nach der Weise der in Süddeutschland gebräuchlichen Schwarzbrotssorten aus Roggenmehl und niederen Sorten Weizenmehl ohne Kleiebestandtheile gebacken wird.
- 3) Weisses (mit Hefe dargestelltes) Weizenbrod.
- 4) Norddeutsches, aus ganzem Korne hergestelltes Schwarzbrod.

1) A. Freund, Journ. für prakt. Chemie III p. 224; Chem. Centralbl. 1871 p. 306; Chemic. News 1871 Nr. 601 p. 263.

2) G. Meyer, Zeitschrift für Biologie 1871 p. 1; Naturforscher 1871 Nr. 18; lyt. Centralbl. 1871 p. 699.

3) Jahresbericht 1861 p. 366; 1868 p. 470; 1869 p. 399.

Ein jeder Versuch an dem kräftig verdauenden Versuchs-Individuum dauerte vier Tage. Das Brot wurde in einer täglichen Menge von nahezu 800 Grm. verabreicht, und ausserdem noch 50 Grm. Butter und 2 Liter Bier hinzugefügt. Um die Brotfäces, die ja, damit man ein Urtheil über die Verdaulichkeit gewinne, genau untersucht werden mussten, gesondert zu erhalten, verabreichte man am Tage vor und nach der Versuchsperiode ausschliesslich Fleisch, und so gelang es, die Fäces haarscharf gegen einander abzugrenzen. In den folgenden Tabellen sind nun die Resultate der vier Versuchsreihen zusammengestellt. Gegessen wurde in Grammen:

Brotsorte	feste Theile	Stickstoff	Aschenbestandtheile
1	436,8	8,66	24,68
2	438,1	10,47	18,05
3	439,5	8,83	10,02
4	422,7	9,38	—

Hiervon wurde im Kothe ausgeschieden:

1	50,5	2,81	9,41
2	44,2	2,33	5,50
3	25,0	1,76	3,03
4	81,8	3,97	—

Mithin wurde resorbirt:

1	386,3	5,85	15,27
2	393,9	8,14	12,55
3	414,5	7,07	6,99
4	340,9	5,41	—

In Procenten wurden also ausgenutzt:

Brotsorte	feste Theile	Stickstoff	Aschenbestandtheile
1	88,5 Proc.	67,6 Proc.	61,9 Proc.
2	89,9 "	77,8 "	69,5 "
3	94,4 "	80,1 "	69,8 "
4	80,7 "	57,7 "	—

Wir geben die Zusammenfassung der Resultate nachstehend mit den Worten des Verf. wieder. „Ziemliche Uebereinstimmung zeigen, wenn man den etwas ungleichen Stickstoffgehalt des Brotes beachtet, die bei der Ernährung mit Horsford-Liebig'schem und mit gewöhnlichem Roggenbrot erhaltenen Zahlen. Die Resultate fallen aber keinesfalls zu Gunsten des ersteren aus, sondern umgekehrt zu Gunsten des letzteren. Die Menge des trockenen Kothes ist bei dem Horsford-Liebig'schen Brote etwas grösser, ebenso die absolute und procentische Menge des weggehenden Stickstoffs und der Asche. Von dem Horsford-Liebig'schen Brote werden im Darm nicht mehr feste Theile und Stickstoff resorbirt, als von dem gewöhnlichen Roggenbrote. Ein bedeutender Unterschied von den beiden ersten Reihen zeigt sich dagegen in der dritten Reihe, bei welcher weisses Weizenbrot gegessen wurde. Bei der gleichen Menge der versehrten Trockensubstanz erschien hier nur die Hälfte trockenen Kothes, als bei den beiden ersten Versuchen; zum Theil kommt dies auf Rechnung stickstoffhaltiger Substanz, zum Theil auf Rechnung der Stärke. Am auffallendsten sind die



Zahlen bei dem Genusse von Pumpernickel (Nr. 4). Bei diesem erscheint weitaus am meisten trockener Koth, dreimal so viel als beim Genuss von Semmel, und mit der grössten Menge Stickstoff, so dass absolut daraus weniger stickstoffhaltige Substanz resorbirt wird, als aus den anderen Brotsorten. Es ist, wie Verf. glaubt, nicht schwer, die gefundenen Resultate zu erklären. Das Horsford-Liebig'sche Brot ist fester, dichter und schwerer, als das gewöhnliche Roggenbrot; es setzt daher dem Eindringen der Verdauungssäfte einen nicht unbeträchtlichen Widerstand entgegen. Dadurch wird eine geringere Auflösung und Resorption und eine vermehrte Kothausscheidung bedingt. Die grössere Kothmenge führt natürlich auch etwas mehr Stickstoff fort. Die bedeutende Aschequantität des Brotes wird zum grössten Theil durch den Darm wieder entfernt. Das Münchener Roggenbrot ist lockerer als das vorige Brot; die Verdauungssäfte finden daher mehr Angriffspunkte, weshalb sowol die Gesamtmenge des Koths, als auch der Stickstoffgehalt desselben trotz des grösseren Stickstoffgehaltes des Brotes etwas vermindert erscheint. Am günstigsten gestalten sich die Verhältnisse bei der Semmel. Diese lose, lockere Masse, deren Höhlen ausserordentlich dünne Wandungen besitzen, imprägnirt sich fast augenblicklich mit den Säften und wandelt sich rasch in lösliche Stoffe um, so dass 94,4 Proc. der trockenen Nahrung zur Resorption gelangen, und daraus procentisch am meisten Stickstoff in die Säfte aufgenommen wird. Der Pumpernickel bietet den Verdauungssäften die grössten Hindernisse durch seine Dichtigkeit und Schwere und auch durch die Grobheit des Mehles. Ueberdies bringt die darin enthaltene Kleie, deren Bestandtheile ... für die Verdauung des Menschen grösstentheils unzugänglich sind, und auch vielleicht die reichlicher vorhandene Säure eine raschere Entleerung hervor; alles dieses trägt zu der beträchtlichen Kothmenge, welche 19 Proc. der trockenen Nahrung ausmacht und 42 Proc. des Stickstoffs ... enthält, bei. Bei gleicher Zufuhr von Trockensubstanz ist also die Semmel (das Weissbrot) entschieden die nahrhafteste dieser vier Brotsorten, weil sie die geringste Menge von Koth liefert, und aus ihr am meisten stickstoffhaltige Bestandtheile ausgezogen werden. Der Semmel am nächsten steht das ohne Kleie mit Sauerteig bereite Roggenbrot; auf dieses folgt das Horsford-Liebig'sche Brot, und zuletzt kommt der Pumpernickel.“ „Wir haben bisher nach dem bei gleicher Menge nahrhaftesten Brote gesucht, unbekümmert um den Preis desselben. Dieser ist aber von wesentlichem Belange, besonders wo es auf die Ernährung grosser Massen ankommt, wie in Gefängnissen, Kasernen, Armenhäusern etc. Hier fragt es sich, von welchem Brote bei den geringsten Kosten am meisten in die Säfte aufgenommen wird. Die Vortheile, welche ein Brot bei gleicher Menge durch seine grössere Nahrhaftigkeit besitzt, müssen unberücksichtigt bleiben und durch grössere Massen ersetzt werden, wenn durch seinen Gebrauch die Ernährung unverhältnissmässig vertheuert wird. Wir berechnen also, wie viel wir von den verschiedenen Brotsorten einführen müssen, um 1000 Grm. trockenes Brot zur Resorption zu bringen, und wie sich die Preise dabei verhalten.

Um 1000 Grm. trockenes Horsford-Liebig'sches Brot in die

müssen wir bei 11,5 Proc. Verlust durch den Koth 1130 = 2069 Grm. frische Substanz einführen, welche  $18\frac{1}{2}$  Zur Ueberführung von 1000 Grm. Münchener Roggenbrot Proc. Verlust 1112 Grm. trockene = 2071 Grm. frische lich, im Preise von  $11\frac{1}{3}$  Kreuzern. Zur Verdauung von brot gehören bei 5,6 Proc. Verlust 1059 Grm. trockene frische Substanz, im Werthe von 35 Kreuzern. Zur Resorp- Grm. trockenem Pumpernickel müssen wir, da 19,3 Proc. 1239 Grm. trockene = 2217 Grm. frische Substanz ein- mit  $11\frac{2}{3}$  Kreuzern bezahlen.“ Man sieht, bei Berück- isverhältnisse stellt sich die Sache ganz anders. Unter den irten gleichen sich die Preisverhältnisse für süddeutsches orddeutsches Kleinenbrot völlig aus. In demselben Maasse, er verdaulich ist, ist es auch wohlfeiler. Das Horsford- büsst dagegen bei Berücksichtigung der Preisverhältnisse igkeit mit diesen beiden gewöhnlichen Brotsorten ein. seine umständliche Bereitungsweise und kostspieligen Zu- theuert, ohne dass hierdurch für die Verdaulichkeit das e wäre.

h noch weiter auf die vermeintlichen Vortheile der Hors- hen Brotbereitung ein. Derselbe weist nach, dass der g's, zu unseren gewöhnlichen Mehlsorten noch Aschen- zusetzen, ein unrichtiger sei, da Aschensubstanzen weit e der thierischen Organismen hinaus in allen Nahrungs- zeien. Nur wird selbstredend das Kochsalz von dieser mmen, und es wäre dann nur etwa noch der phosphor- ige wenige Ernährungsverhältnisse hinzuzusetzen. Der h wirklich so verhält, wird aus zahlreichen Ernährungs- che wir hier nicht eingehen, hergeleitet. Das Weissbrot ter Nahrhaftigkeit dennoch, auch in Bezug auf die wirk- gelangende Substanz, das theuerste, weil eben das Weizen- e, der Weizen die theuerere Halmfrucht ist. Dasselbe ie alltägliche Erfahrung lehrt, mehr zur Ernährung der den Individuen und der wohlhabenderen Klassen. Be- n auch den allgemeiner stattfindenden Uebergang von der Roggenbrot zu der durch Weizenbrot als ein sicheres Merk- ggernden Volkswohlstandes an.

der Backofen ist kürzlich von einem amerikanischen dge<sup>1)</sup> (in Chicopee, Massachussets) erfunden worden. gformigen gewölbten Ofens befindet sich eine ebenfalls rm, die auf Rollen läuft, während andere Rollen sich dem Mauerwerke befinden. Auf der untern Seite dieser Zahnkranz angebracht, in welchen ein Zahnrad eingreift,

das man mittelst einer Kurbel umdrehen kann, wodurch die Plattform in Umdrehung gesetzt wird. Unterhalb der Plattform befinden sich zwei Feuerstätten, von welchen aus gemauerte Feuerungskanäle nach dem Schornsteine führen, welcher auf der Innenseite des ringförmigen Gewölbes angebracht ist. Zwischen beiden Feuerthüren, aber in gleicher Höhe mit der Plattform, befindet sich das Mundloch, welches offen bleibt. Links und rechts von demselben hängen, um Wärmeausstrahlung zu verhüten, eiserne Thüren über der Plattform, welche man beliebig zurückschlagen kann. Das mit elliptischem Querschnitt versehene Gewölbe erhebt sich bis 14" über die Plattform. Dieser Ofen soll das Gebäck vollkommener liefern als die sonst in Brodfabriken üblichen Oefen mit continuirlichem Betrieb, auch gegen die alten Backsteinöfen Ersparniss an Brennstoff und Arbeit gewähren.

Während der Belagerung von Paris (vom 19. September 1870 bis Ende Januar 1871) hat auch die *Academie des sciences* zur Linderung der Noth ihr Scherflein darreichen zu müssen geglaubt, indem sie wiederholt die Frage ventilirte, in welcher Weise ungemahlenes Korn als Nahrungsmittel Verwendung finden könne. So berichtet Grimaud<sup>1)</sup>, dass er während der Belagerung Venedigs durch die Oesterreicher Getreide in folgender Weise als Nahrungsmittel zubereitet hat. Es wurde eingeweicht und durch anhaltendes Reiben von der rauhen Hülse befreit, dann mit Wasser und Gewürzen 4 Stunden gekocht. Nichts sei schmackhafter gewesen, als dieser Brei. Er habe auch nahrhaft sein müssen, weil er ein natürliches Gemenge von Kleber und Stärkemehl dargestellt habe. Durch dieses Nahrungsmittel haben sich 14 Personen 2 Monate lang gesund erhalten. Dumas bemerkt hierzu, dass man in der That das ganze Getreidekorn verzehren kann und dass es ein vollkommenes Nahrungsmittel bildet; beim Mahlen entferne man einen Theil der nahrhaften Substanz. Es sei nicht gleichgiltig, wenn man die 100,000 Centner Getreide, welche neben 400,000 Centner Mehl den Vorrath von Paris im Beginne der Einschliessung ausgemacht haben, nur als 70,000 Centner Mehl rechne. Die alten Römer haben in den ersten Jahrhunderten das Getreide geröstet, gemahlen und als Brei bereitet und den Genuss von Brod als eine Verschlechterung der Ernährung betrachtet. Die Araber essen noch jetzt Getreide, das enthülst und mit Dampf gekocht wird. Man nehme an, dass 4 Thle. Getreide 3 Thle. Mehl geben, und diese wieder 4 Thle. Brod; man solle das in Wegfall kommende  $\frac{1}{4}$  des Getreides direct der Ernährung zugänglich machen. Auch die Gerste und der Hafer liessen sich als Grütze verwenden; in Schottland komme auf jeden Tisch als erstes Frühstücksgesicht Grützbrei, der sehr angenehm, sehr gesund und sehr nahrhaft sei. In England betrachte man Brod, das alle Kleie des Getreides enthalte, als ein Luxusbrod und halte es für so gesund, dass man jede Woche zweimal davon esse. — Chevreul findet, dass ein aus Getreide bereiteter Brei immerhin noch kein Brod sei. In Bezug auf die grössere Ausbeute an Brod, welche man von einer bestimmten Menge Getreide

1) Compt. rend. LXXIII p. 443, 479, 526, 538; Chem. Centralbl. 1871 p. 196.

gewinne, solle man sich der Bemühungen von Mège-Mouriès (seit 1857) erinnern, sowie der Erfahrungen, welche der *Directeur de l'assistance publique* während zweier Jahre mit dem Verfahren von Mège-Mouriès gemacht habe. Mège-Mouriès habe übrigens gezeigt, dass die Färbung des Schwarzbrottes nicht bedingt sei durch die Gegenwart der Kleie, sondern durch die Veränderung eines Theiles der gährungsfähigen Substanz; man könne aus kleiehaltigem\* Mehle weisses Brot und aus kleiefreiem schwarzes Brot bereiten. — Payen fügt hinzu, dass man nach dem Vorschlage von Grimaud 25—30 Proc. vom Getreide gewinnen würde, die beim Mahlen verloren gehen; auch werde die Ernährung dann vollständiger, gesunder und billiger, da die Kleie in grösserer Menge als das übrige Korn gewisse stickstoffhaltige Substanzen, Fett und Salze enthalte, welche assimilirbar und für die Verdauung förderlich seien. Selbst der unverdauliche Theil des Getreidekornes spiele eine Rolle bei der Verdauung, wie das Beispiel Englands beweise, wo man von Zeit zu Zeit sogenanntes Kleienbrot, Brot aus dem ganzen Korne, esse. Das Problem, Brot aus dem ganzen Korne zu bereiten, scheine nun aber durch Sézille<sup>1)</sup> gelöst zu sein. Das Getreide wird oberflächlich angefeuchtet, dann entschält, wobei es nur 5 Proc. an Gewicht verliert, dann 7—8 Stunden in Wasser von 30—35° eingeweicht, bis es sich zwischen den Fingern leicht zerdrücken lässt, wobei es 50—60 Proc. Wasser aufnimmt; dann wird es zwischen Cylindern in Brei verwandelt, der, nach der Gährung, gebacken wird. Payen hat Proben solchen Brodtes gesehen, die von ausgezeichneter Beschaffenheit waren; nur war die Krume etwas dunkel. Payen schlägt auch vor, Reiss und Leguminosen zusammen zu Brot zu verarbeiten, und so durch das eine zu ersetzen, was dem anderen fehlt. — Milne-Edwards legt Werth auf den Zusatz von Gewürzen zu Speisen, die durch ihre physikalische Beschaffenheit (Breiform) allein nicht die Secretion der Verdauungsflüssigkeiten anregen. In einer späteren Mittheilung (10. October) macht Brisac darauf aufmerksam, dass alle Juden viel trockne Gemüse (Erbsen, Bohnen, Linsen, Reis, Graupen) essen. In Lothringen, Elsass und Süddeutschland isst man auch häufig grünes Korn, das noch grün geschnitten und getrocknet verzehrt wird. — Grimaud giebt noch folgende Vorschrift zur Bereitung seines Getreidebreies. Das Getreide wird wenigstens 2 Stunden in Wasser eingeweicht, so dass es beim Reiben der Körner gegen einander entschält werden kann; ist es so weich geworden, dass es sich zwischen den Fingern zerdrücken lässt, so giesst man das Wasser ab und kocht das Getreide wie Reis mit irgend einem Gewürze (Salz, Pfeffer, Knoblauch). — Wilson berichtet, dass  $\frac{3}{4}$  der kräftigen irischen und schottischen Bauern von Hafer und Kartoffeln leben. Der Hafer wird theils als Brei (mit Milch, Butter, Zucker, Syrup), theils als Kuchen gegessen. — Gaultier de Claubry empfiehlt dem Brotteige Blut oder wenigstens zerkleinertes Fibrin zuzusetzen. — A. Gauldrée-Boilleau macht den Vorschlag, nach altrömischer Weise einen

1) Jahresbericht 1869 p. 398.

Brei aus geröstetem Getreide zu bereiten und giebt dazu eine Vorschrift u. s. w. — Mège-Mouriès<sup>1)</sup> verfehlt bei dieser Gelegenheit nicht, sein Verfahren der Brodbereitung<sup>2)</sup> in Erinnerung zu bringen.

## Z u c k e r.

### *a) Statistisches und Volkswirthschaftliches.*

Produktion im deutschen Reiche. Von 304 im Betrieb gewesen Rübenzuckerfabriken wurden im Zollverein im Betriebsjahr 1870/71 61,012,913 Ctr. rohe Rüben auf Zucker verarbeitet, dagegen 1869/70<sup>3)</sup> von 296 Fabriken nur 51,691,738 Ctr. Es ist sonach im letzten Betriebsjahr die Zahl der Rübenzuckerfabriken im Zollverein um 8, das verarbeitete Rübenquantum dagegen um 9,321,175 Ctr. oder 18 Proc. gestiegen. In den einzelnen Zollvereinsstaaten war die Rübenverarbeitung folgende:

	Fabriken	Ctr.
Preussen mit den bei demselben einrechnenden fremden Gebieten . . . . .	227	53,165,916
Braunschweig . . . . .	25	5,243,830
Württemberg . . . . .	5	1,398,584
Bayern . . . . .	4	263,310
Thüringen . . . . .	2	217,700
Luxemburg . . . . .	2	61,382
Baden . . . . .	1	662,191

Diese erhebliche Erhöhung der Rübenzuckerfabrikation erklärt sich daraus, dass die Rübenenernte 1870 in den für die Zuckerproduktion wichtigsten Gegenden um beinahe ein Fünftel reichlicher ausgefallen war, als im Jahre 1869, und weiter daraus, dass dem bisherigen Absatzgebiete der zollvereinsländischen Rübenzucker-Produktion in dem neuerworbenen Reichslande Elsass-Lothringen, in welchem Rübenzuckerfabriken zur Zeit nicht bestehen, ein bedeutender Bereich hinzugetreten ist.

Die Einnahme des deutschen Reiches an Rübenzuckersteuer ist pro 1873 auf 12,027,870 Thlr. veranschlagt, davon liefert

Preussen . . .	8,698,550 Thlr.
Bayern . . .	91,910 „
Württemberg . .	310,620 „
Baden . . .	216,120 „

Der Rohzuckerconsum pro Kopf der Zollvereins-Bevölkerung betrug nach G. Hirth<sup>4)</sup>:

1) Mège-Mouriès, Compt. rend. LXXI p. 472; Dingl. Journ. CCII p. 171.

2) Jahresbericht 1857 p. 237; 1858 p. 284; 1862 p. 409; 1869 p. 398.

3) Jahresbericht 1870 p. 382.

4) G. Hirth, Annalen des deutschen Reichs, 1871 p. 575.

1838—42	jährlich pro Kopf	4,78	Pfund,
1843—47	" " "	5,43	"
1848—52	" " "	6,29	"
1853—57	" " "	7,01	"
1858—62	" " "	8,70	"
1863—67	" " "	9,42	"
1868—70	" " "	10,59	"

Im Königreich Böhmen wurden im Jahre 1870 im Ganzen 14,907,823 Ctr. Rüben zur Versteuerung angemeldet und hierfür 6,104,732 fl. an Steuer vorgeschrieben. Gegen 1869 stellt sich bei der Rübenmenge ein Mehr von 3,837,832 Ctrn., bei der Steuer eine Mehrvorschreibung von 1,571,571 fl. heraus. Ausgeführt wurden in dem bezeichneten Jahre aus Böhmen 45,827 Ctr. Raffinad (um 43,841 Ctr. mehr) und 741,795 Ctr. Rohzucker (um 434,854 Ctr. mehr) als im Jahre 1869. Die Steuerrückvergütung für exportirten Zucker betrug 3,603,878 fl., um 2,221,255 fl. mehr als im Jahre 1869.

In Oesterreich-Ungarn ist die Rübenzuckerproduktion in bedeutender Zunahme begriffen, wie sich aus folgenden Angaben ergibt:

	<i>Fabriken</i>	<i>Versteuerte Rüben</i>
1840/41	61	2,144,800 Ctr.
1850/51	100	4,905,000 "
1860/61	125	14,317,890 "
1870/71	181	25,294,454 "

In Europa bestanden Ende 1870 1507 Zuckerfabriken, davon kamen auf.

Frankreich . . .	483
Zollverein . . .	310
Russland . . .	283
Oesterreich-Ungarn	228
Belgien . . .	135
Polen . . .	42
Holland . . .	20
Schweden . . .	4
Italien . . .	1
Grossbritannien .	1

#### *b) Rübenzuckerfabrikation.*

Jul. Robert<sup>1)</sup> (in Gr. Seelowitz) construirte einen neuen Diffusionsapparat, welcher Fig. 91 und 92 im Verticaldurchschnitt und im Grundriss dargestellt ist. Zur Gewinnung des Saftes durch Diffusion drückt man die vorher durch eine Schneidemaschine entsprechend erzeugten Schnitte von Rüben oder Zuckerrohr mittelst einer Kolbenpresse *A* durch das allmähig erweiterte Rohr *B* und den Boden *G* in den unteren Raum des Gefässes *C*. Dieses Gefäss ist mit einem durchlöchernten Boden *D* von Holz oder Eisen versehen, damit die Schnitte zurück gehalten werden. Zwischen diesem Sieb-

1) Jul. Robert, Bayer. Industrie- u. Gewerbebl. 1871 p. 54; Dingl. Journ. CCII p. 257; Polyt. Centralbl. 1871 p. 773.

boden und dem unteren Boden *H* befindet sich eine kupferne Schlange *E*, um mittelst Dampf die unteren Schichten des Gefässinhaltes in einer Temperatur von beiläufig  $40^{\circ}$  R. zu erhalten. Diese Temperatur lässt sich auch dadurch erzielen, dass man den Saft aus dem Gefässe *C* in ca.  $\frac{1}{10}$  seiner Höhe vom

Fig. 91.

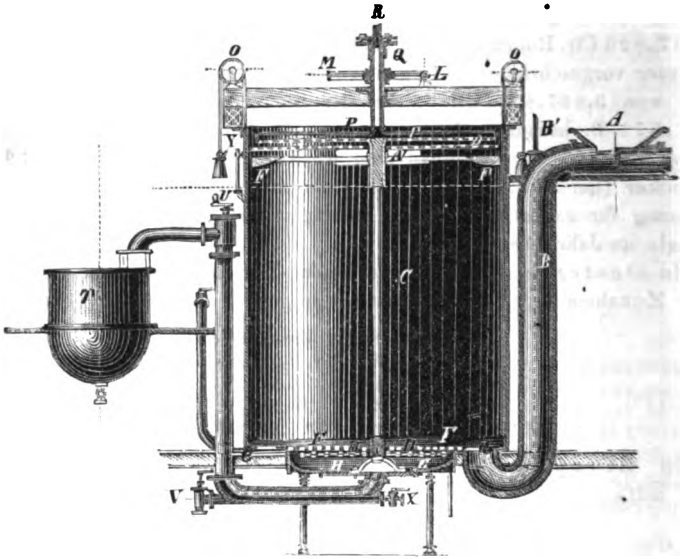
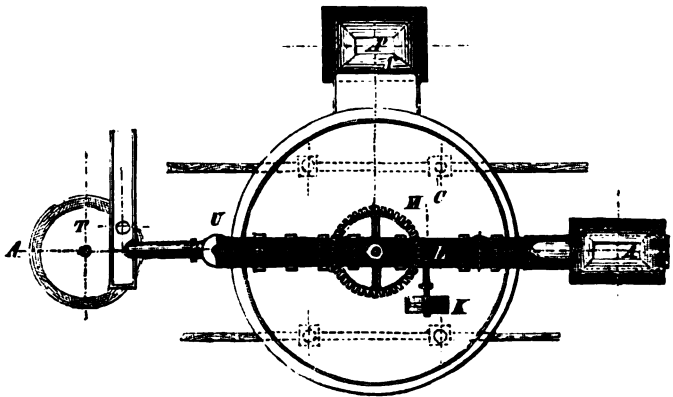


Fig. 92.



Boden abnimmt und in einem abgesonderten Vorwärmer auf  $70$  bis  $80^{\circ}$  R. erwärmt, um ihn dann bei *B'* in *B* wieder den frischen Schnitzeln zuzuführen. In diesem Falle fällt die Schlange *E* ganz weg. Die obere Fläche des durch-

löcherten Bodens *D* wird fortwährend abgestreift durch zwei Flügelschaufeln *F*, welche ihre Bewegung von der sich drehenden Axe *J* erhalten. Die Bewegung wird durch die Riemenscheibe *K* und eine endlose Schraube *L*, welche in das Zahnrad *M* eingreift, auf diese Axe übertragen. Die Flügelschaufeln haben nicht nur den Zweck, den Siebboden frei von Schnitzeln zu erhalten, sondern auch den, die durch das Rohr *B* anlangenden Schnitzel in das Innere des Gefässes zu vertheilen und die Schichten regelmässig in die Höhe zu leiten. Zu diesem Zwecke sind die Schaufeln nach aufwärts schief gestellt. Auf diese Weise gelangen die Schnitzel bis zu der Seitenöffnung *N*, durch welche sie hinaus geschoben werden, mittelst der oben befindlichen Flügelschaufeln *F*<sup>1</sup>, welche an derselben Axe *J* befestigt sind. Durch *N* fallen die Schnitzel in die zweite Kolbenpresse *A*<sup>1</sup>, welche einen guten Theil des anhängenden Wassers entfernt. Ueber den Flügelschaufeln *F*<sup>1</sup> befindet sich ein Siebboden *D*<sup>1</sup>, der mittelst über die Rollen *O* laufender Ketten und Gegengewichte befestigt ist, so dass man ihn nach Belieben heben oder senken kann. Durch die Löcher dieses Bodens vertheilt man das Erschöpfungswasser; dieses fliesst aus dem kreuzförmigen Rohr *P*, welches ebenfalls an dem oberen Theil der Axe *J* befestigt ist und mit dieser sich dreht, während das Wasser aus kleinen Löchern, die an dem unteren Theile der Rohrflügel angebracht sind, herab läuft. Das Ende dieses Kreuzrohres ist mittelst einer Stopfbüchse *Q* mit einem festen Rohre *R* verbunden, welches mit einem Wasser-Reservoir in Verbindung steht. Am Boden des Gefässes *C* ist ein Ablaufrohr *S*, welches die extrahirten Säfte aufsteigend in die Läuterpfannen *T* führt und mit einem Ventil *U* versehen ist. *V* ist ein Ablauf-Ventil, um das Gefäss vollkommen zu leeren. *X* ist eine Dampfpipe, um sowol das Rohr *S* als die Schlange *E* zu reinigen. Die Dampfschlange *E* kann auch durch direct einströmenden Dampf ersetzt oder verstärkt werden.

Der ganze Apparat kann — bis auf die Centralaxe *J*, die Schlangen und Röhren — aus Holz, Eisen oder Mauerwerk construirt werden. Am oberen Theile des Gefässes *C* befindet sich ein Glasständer *Y*, damit man die Höhe des Wasserstandes beobachten kann. Der Apparat kann auch in Brennerien zur Extraktion benutzt werden, wenn man aus dem kreuzförmigen Rohr *P* heisses Wasser oder heisse Schlempen zur Erschöpfung verwendet, wobei die Schlange *E* als unnöthig wegfällt. Das Diffusionsverfahren, wie es seit fünf Jahren im Betriebe ist, hat, obwol man sich von dessen Vortheilen im Allgemeinen überzeugte, manche Wünsche angeregt, indem man es noch allgemeiner empfehlenswerth gemacht haben wollte. Man konnte noch immer die Einwendung machen, dass, ungeachtet der durch die verhältnissmässig geringe Maschinen- und Handkraft erzielten bedeutenden Ersparnisse, die Diffusion in manchen Localitäten nicht eingeführt werden könne, weil man das nöthige Wasser nicht habe, und weil die Transport- und Anschaffungskosten der nöthigen Gefässbatterien grosse Schwierigkeiten und Spesen verursachen, welche die Einrichtung mindestens eben so theuer machen, wie die Aufstellung von Pressen oder Walzen. Ueberdies seien die vielen Röhren und Ventile, deren systematische Benutzung erst durch einige Uebung erworben werden könne, endlich die immer nachtheilige Unterbrechung im Fall einer Verstop-



eines Rohres oder Hahnes oder das Undichtwerden eines Mannloches wesentliche Uebelstände.

Diese Mängel sind in dem neuen Apparate vollständig beseitigt. Statt 200 und noch mehr Procent Wasser braucht man zur Erschöpfung nur so viel Wasser, um den Saft in den Zellen zu ersetzen. Statt der vielen Gefässe, Röhren und Hähne braucht man nur ein einziges grosses Gefäss, welches die Schnitte von einer  $3\frac{1}{2}$  stündigen Arbeitszeit zu fassen vermag; ein Rohr, 8 bis 12 Zoll im Durchmesser und etwa 12 Fuss lang, für die Schnitte zum Füllen des Gefässes; ein zweites Rohr, 4 bis 6 Zoll im Durchmesser und etwa 20 Fuss lang, zum Abziehen des Saftes und vier bis sechs Hähne oder Ventile für Saft, Wasser und Dampf. Was geschah hingegen bei dem bisherigen Diffusionsbetrieb? Man füllte 5, 6, 7 bis 8 Gefässe mit Schnitten und liess das Wasser durch drei bis vier Stunden auf sie einwirken, nachdem man sie vorher durch heissen Saft auf  $40^0$  erwärmt hatte. Die Continuirlichkeit bestand darin, dass man für jedes erschöpfte Gefäss von rückwärts ein neu gefülltes Gefäss nach vorn einschaltete, von welchem der concentrirte Saft entnommen wurde. Es wurden die durch einen  $3\frac{1}{2}$  stündigen Diffusionsaustausch gewonnenen Säfte schichtenweise durch kaltes Wasser verdrängt, so dass am Anfange der Batterie die Säfte am concentrirtesten waren, während sie allmählig gegen das vordrängende Wasser bis zu  $0^0$  abnahmen, und so nahm auch die Temperatur von  $40^0$  bis zur Temperatur des kalten Wassers ab. Die Einwirkung des wärmenden Saftes oder Wassers dauerte gerade so lange, um die Schnitte auf  $40^0$  und nicht darüber hinaus zu erwärmen, was allerdings bei dem Zuckerrohr nicht dieselbe fatale Folge hat, wie bei der Rübe, wegen der nicht vorkommenden Pectinbildung. Ganz ähnliche Verhältnisse treten nun auch bei dem neuen Apparate auf. Die Schnitte werden ganz continuirlich dem unteren Ende des Gefässes *C* zugeführt, wo die Säfte am dichtesten sind und abgezogen werden. In dem Maasse, als sie zutreten, werden sie durch eine entsprechende Menge heissen Saftes entweder schon in dem Rohre *B* vorgewärmt, oder das Schlangenrohr *E* erwärmt den dasselbe umgebenden Saft und mithin die damit successive in Berührung kommenden Schnitzel, welche aber durch die Schaufelarme *F* in die Höhe gehoben werden, um andern Platz zu machen. In beiden Fällen findet nur die momentane, zur Einleitung der Diffusion erforderliche Erwärmung statt; das Gefäss aber fasst die in  $3\frac{1}{2}$  Stunden geschnittenen Schnitzel, welche, indem sie successive in die Höhe gehoben werden und dem Wasser entgegen treten, vollständig erschöpft werden.

Eine Höhe des Gefässes von 16 bis 14 Fuss zwischen den beiden Siebböden ist hinreichend, um die ganze Stufenleiter von concentrirtem Saft bis zum Wasser, trotz der unvermeidlichen Mischungen, durchzumachen, wobei der Saft nicht mehr als 10 Proc. Verdünnungswasser haben darf. Wenn nun fortwährend Wasser einerseits und erwärmte Schnitzel andererseits in das Gefäss eintreten, so kann man auch continuirlich verarbeitungsfähigen Saft durch das unten am Boden befindliche Rohr abziehen, wobei zu bemerken ist, dass der untere Siebboden diese Ausdehnung hat, um durch die vielen Löcher jeder Hemmung in dem Saftabzuge vorzubeugen. Nur im Anfange

tritt der kleine Uebelstand ein, dass in den unteren Raum des Gefässes Wasser eingeführt werden muss, da noch kein Saft vorhanden ist; es braucht aber nur die Schlange bis 2 Zoll über dem Siebboden *D* damit bedeckt zu sein. Aber diese Rücksicht hat man nicht zu nehmen, wenn das heisse Wasser durch das Rohr *B* bei *B*<sup>1</sup> eingelassen wird. Der Wasserstand in dem Gefäss *C* muss immer eine Höhe von 12 Fuss über dem unteren Siebboden *D* haben, so dass noch immer ein Paar Fuss Druck vorhanden sind, mit welchem der Saft in den Läuterkessel abgezogen wird. Die Schnitzel, welche in Folge des Druckes von unten aufsteigen, überdecken diese Wasserlinie um bis zwei Fuss, theils um auf die unter ihnen befindlichen zu drücken, theils um etwas abzutropfen, bevor sie durch die Oeffnung *N* in die zweite Kolbenpresse *A*<sup>1</sup> gelangen, von wo sie durch ein nach Belieben verlängertes Rohr dahin geschafft werden, wo man sie haben will.

Will man die Operation einstellen, so lässt man das Wasser durch das Kreuzrohr fortlaufen, bis man nur noch Wasser in die Scheidepfanne erhält. Dann lässt man das vorhandene Wasser aus dem Gefässe *C* durch den Ablaufhahn *V* abziehen. Die Schnitzel kann man nun durch ein an geeigneter Stelle angebrachtes Mannloch entfernen oder oben durch einen Aufzug ausleeren; denn während des Betriebes hat man gegenüber dem bisherigen Verfahren auch den Vortheil, dass der Apparat sich selbst entleert, wodurch auch wieder Handarbeit erspart wird. Man kann auch zur grösseren Sicherheit des Ganges sowol das Erschöpfungswasser als das Wärmewasser durch eine geeignete Messvorrichtung periodisch einlaufen lassen, damit das entsprechende Verhältnis zu den Schnitzeln genau eingehalten werde, was sonst erst durch einen intelligenten Arbeiter mittelst der Stellung des Hahnes ausprobiert werden muss. Das Gefäss *C*, in einer Höhe von 16 Fuss und 12 Fuss Durchmesser, fasst 400 Ctr. Schnitzel zwischen den beiden Siebböden und ist für eine tägliche Verarbeitung von 2000 Ctrn. geeignet. Bei einer Verarbeitung von 4000 Ctrn. müsste der kubische Inhalt zwei Mal so gross sein. Das Gefäss braucht nur um 3 Fuss höher und 3 Fuss breiter zu sein, um dieser doppelten Leistungsfähigkeit zu genügen. Alles Andere bleibt sich beinahe gleich, daher die unbedeutenden Mehrkosten, die überhaupt gegen die jetzigen Anschaffungskosten und Raumerfordernisse verschwindend klein sind. Ebenso braucht das Wasser-Reservoir nur ein Paar Fuss höher als das Gefäss zu stehen.

Dass man die Schnitzel nicht mit Dampf zu erwärmen braucht, sondern, wie früher erwähnt, mit heissem Saft, ist besonders vortheilhaft für jene Fabriken, welche auf freiem Feuer kochen und überhaupt keinen Dampf haben. Die Betriebskosten sind kaum der Rede werth, indem für den grössten Betrieb bloss eine Controle bei der Kolbenpresse *A*, in welche die Schneidemaschine sich entleert, und ein Mann bei der letzteren zu sein braucht, der sowol den Zulauf des Erschöpfungswassers, als auch des abgezogenen Saftes nach seiner Stärke regulirt. Eine erhebliche mechanische Kraft ist nur bei der Schneidemaschine in Anschlag zu bringen, und allenfalls bei der zweiten Kolbenpresse *A*<sup>1</sup>, da die frischen Schnitzel, welche gleich im Rohre *B* durch Saft gedrängt werden, nur sehr geringen Widerstand leisten.

K. Stammer<sup>1)</sup> bringt eine Notiz über die Nachsäfte in der Diffusionsbatterie. Es ist mehrfach beobachtet worden, dass den in den hintern Diffusionscylindern befindlichen Säften sehr stark abnehmende Zuckerfactoren zukommen. So namentlich von Bartz und Reichardt. Die Factoren gehen von 82,5 im I. auf 70 im IV., dann sehr schnell bis auf z. B. 32,7 im X. und sogar bis 12 und 8,7 im letzten herunter. Soviel bekannt, sind diese Angaben später nicht abgeändert worden und noch neuerdings hat man Zahlen veröffentlicht, welche ähnliche, wenn nicht noch merkwürdigere Verhältnisse darstellen. Es muss jedoch auffallen, dass Säfte von so niedrigen Factoren noch weiter verarbeitet, d. h. durch Uebersteigen über reinere Schnitzeln mit reinerem Saft angereichert worden sind. Stellen jene Factoren wirklich die Zusammensetzung der betreffenden Säfte dar, so hätte man daraus auf einen sehr hohen Vorzug der Diffusion schliessen müssen, den nämlich, dass sie den Rübensaft in besseren, d. h. verarbeitungswürdigen, und schlechteren, d. h. nur melassegebenden, ja sogar melassebildenden spalte, und es wäre angezeigt gewesen, die Batteriarbeit bei irgend einem noch näher zu bestimmenden Cylinder (mindestens bei Factor 46,7) zu unterbrechen, und einen Theil des Zuckers der Rübe zu opfern, denn die folgenden Factoren sollten doch beweisen, dass dieser Zucker nur als Melasse, oder gar in noch geringerem Verhältnisse erhalten werden könnte. Dies sind aber nicht die einzigen Folgerungen, welche man ziehen könnte; auch andere der Diffusion weniger günstige sind aus jenen Factoren abgeleitet worden. Allerdings könne man wol aus den übrigen Zahlen der angedeuteten Tabelle, so wie aus den sonstigen ähnlichen Angaben entnehmen, dass hier nur scheinbare Factoren gemeint sind. Unterscheiden diese sich aber von den wirklichen so bedeutend, dass obige Schlüsse auch nicht annähernd der Wahrheit entsprechen, so ist der Werth dieser scheinbaren Factoren geringer als Null, und man sollte sie nicht bestimmen. Es war nun zwar anzunehmen, dass diese scheinbaren Factoren, bei den bekannten Schwierigkeiten, dieselben in sehr verdünnten Flüssigkeiten genau zu bestimmen, von den wirklichen mehr als gewöhnlich abweichen, allein solche allgemein gehaltene Zweifel waren doch nicht geeignet, die eben gezogenen Folgerungen vollkommen zu entkräften, und es dürfte daher von Interesse sein, die wirklichen Factoren der in den letzten Diffusionscylindern enthaltenen Flüssigkeiten kennen zu lernen. Verf. hat daher einige dieser Flüssigkeiten mittelst Austrocknens und genauer Zuckerbestimmung (in 600 Millim.-Röhren) untersucht und theilt nachstehend die gefundenen Zahlen mit. Dieselben sind freilich nicht in grosser Zahl ermittelt worden, machen auch keinen Anspruch auf systematische Durchführung der Untersuchung. Sie werden aber genügen, um eine viel verbreitete unrichtige Ansicht zu berichtigen, und um dabei wiederholt daran zu mahnen, den scheinbaren Trockensubstanzen und daraus gefolgerten Zahlen keine grössere Zuverlässigkeit einzuräumen, als ihnen nach der Natur der Sache zukommt. Sie sind zu verschiedenen Zeiten, im Verlaufe mehrerer Wochen

1) K. Stammer, Zeitschrift des Vereins für Zuckerfabrikation 1871 p. 327; Dingl. Journ. CC p. 127; Polyt. Centralbl. 1871 p. 845.

entnommen, und entsprechen in ihrem gesammten, von dem oben erwähnten sehr abweichenden Resultate, hiernach einer längeren Arbeit. Ob andere Arbeiten wirkliche Factoren liefern, welche mehr jenen niedrigen Verhältnisszahlen entsprechen, ist Verf. ausser Stande zu entscheiden; möglich ist es unter gewissen Voraussetzungen, doch könnten nur wirkliche Trockensubstanzbestimmungen, verglichen mit denen des angewandten Wassers dazu dienen, hierüber Klarheit zu geben.

Bezeichnung der Säfte.	1. Wirkliche Trocken- substanz in 100 Th.	2. Trocken- substanz in 100 Th. des benutzten Wassers	3. Trocken- substanz des Saftes n. Abzug derjenigen in 100 Th. Wasser	4. Zucker- gehalt des Saftes in 100 Th.	5. Wirklicher Factor, abgeleitet aus 3 und 4	6. Factor, abgeleitet aus 1 und 4
Ablaufwasser v. 11. Cylinder						
Probe a.	0,245	0,030	0,215	0,15	70,0	61,2
Probe b.	0,158	—	0,128	0,09	70,3	57,0
Abdruckwasser v. 11. Cylinder auf den 10.						
Probe a.	0,485	—	0,455	0,32	70,4	66.
Probe b.	0,405	—	0,375	0,27	72,0	60,7
Abdruckwasser v. 10. Cylinder auf den 9.						
Probe a.	0,895	—	0,865	0,63	72,8	70,3
Probe b.	0,885	—	0,855	0,60	70,0	67,8
Abdruckwasser v. 9. Cylinder auf den 8.						
Probe a.	2,915	—	2,885	2,19	76,0	75,2
Probe b.	0,83	—	0,80	0,66	82,5	79,5

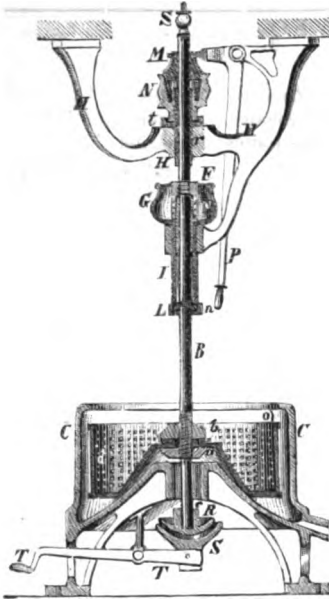
Diese Zahlen bedürfen nach dem oben Gesagten kaum noch eines Commentars. Man sieht, dass von den wirklichen Factoren, nach der Correctur des Wassereinflusses keiner unter 70 Proc. liegt, und dass diejenigen der letzten 3 Cylinder kaum verschieden sind, während, wenn diese Correction nicht gemacht wird, der Factor auch nur in einem Falle unter 60 Proc. sinkt, und die übrigen, wie leicht erklärlich, eine rasche Steigerung aufweisen.

W. Freyn<sup>1)</sup> bespricht Schulz's kaltes Diffusionsverfahren und hält dasselbe für einen Fortschritt in der Rübenzuckergewinnung.

1) W. Freyn, Marktbericht 1871 Juni p. 184; Dingl. Journ. CCII p. 262; Polyt. Centralbl. 1871 p. 1310; Chem. Centralbl. 1871 p. 586.

Hugh-Walbridge Lafferty und Robert Lafferty<sup>1)</sup> (in Gloucester, New-Jersey) construirten eine Centrifuge für die Zwecke der Zuckerfabrikation. Dieselbe ist durch Fig. 93 im Verticaldurchschnitte abgebildet. Der Trockencylinder oder die Trommel *A* ist auf eine starke Axe *B* aufgesteckt und bewegt sich in einem Gehäuse *C* von gewöhnlicher Form.

Fig. 93.



Die Axe geht durch den Boden der Trommel hindurch und sodann noch durch eine im Boden des Gehäuses ausgesparte Oeffnung *c*, welche hinreichend gross ist, um der Axe freie Umdrehung zu gestatten, während sie doch eine zu grosse Abweichung der Trommel von ihrer Kreisbewegung nicht gestattet. Die Axe *B* ist mit einer Scheibe *a* verbunden, von welcher die Trommel *A* getragen wird. Die Befestigung der letzteren erfolgt mittelst der Mutter *b*, welche auf den mit Gewinde versehenen Theil der Welle aufgeschraubt wird. Die Oeffnung *c* kann ein Futter von Kautschuk oder anderem elastischen Material erhalten. Die Verlängerung der Axe *B* bis unter das Gehäuse *C* hat den Zweck, den Inhalt der Trommel im Falle eines Axenbruchs vor Beschädigung zu schützen, indem alsdann die Trommel von dem Gehäuse aufgefangen wird. Die Trommel *A* kann aus dünnem, am Rande gewellten Bleche hergestellt, und wie üblich, innen und aussen mit Drahtgewebe bekleidet werden. In

die nach aussen gerichteten Biegungen der Wellen sind zahlreiche Löcher gestossen, um den freien Abfluss der Flüssigkeit zu gestatten. Durch die Anordnung der Wellen im Kreise herum, statt parallel zur Axe, behalten sie ihre Form trotz der raschen Umdrehung der Trommel; es hat sich gezeigt, dass durch Anbringung der Löcher in den äusseren Krümmungen alle Tendenz zur Verstopfung vermieden wird; die Löcher sind ausserdem durch Vertiefungen verbunden, welche dem Wasser als Kanäle zum leichten Ausflusse dienen. Um eine noch leichtere Trommel als die eben beschriebene zu erhalten, welche auch für die Flüssigkeit noch leichter zu durchdringen ist, benutzen die Erfinder auch Trommeln aus Drahtgewebe von hinreichender Stärke, um der Centrifugalkraft zu widerstehen. Zu diesem Zwecke ist das Drahtgewebe so glatt wie möglich zusammengewalzt und an dem Boden *d* und dem Ringe *o* der Trommel gehörig befestigt. Die so gebildete Trommel wird

1) Hugh-Walbridge Lafferty und Rob. Lafferty, Génie industriel 1870 Mai p. 258; Polyt. Centralbl. 1870 p. 1245.

dann innerhalb mit feinem Metallsiebe gefüttert, wie dies bei den gewöhnlichen Zuckercentrifugen üblich ist. Anstatt die Welle auf einem Spursapfen ruhen zu lassen, ziehen die Erfinder meist vor, dieselbe mittelst einer hohlen Mutter *E* zu unterstützen, welche zu diesem Zwecke auf ein Gewinde der Welle *A* aufgeschraubt ist und sich auf eine Anzahl ringförmiger Scheiben *v* aufsetzt, welche sich in dem Schmierbecher *G* befinden, der die Röhre *c*, wovon die Axe umgeben ist, überragt. Die Breite der Ringe ist viel kleiner als der freie Raum des Bechers *G*, so dass hinreichend Raum für die Schmiere bleibt. Der Becher *G* dient also als Träger für die Axe des Apparates und muss deshalb solid befestigt sein; dies geschieht mittelst eines dreiarmligen Lagerstuhles *H*, welcher an der Decke des Locales oder sonst in passender Weise befestigt ist. Um einen Bruch der verticalen Welle *B* in Folge ungleicher Vertheilung der Last in der Trommel *A* zu vermeiden und um gleichzeitig die Welle zu verstärken und jede Vibration derselben zu verhindern, bringen die Erfinder einen elastischen Hülfsträger an, welcher an einem Punkte zwischen der Aufhängung und der Führung in der Oeffnung *c* die Welle unterstützt. Dieser Träger kann leicht in solcher Art angebracht werden, dass er in nichts den freien Zugang zur Trommel behindert, indem man über die Welle ein Rohr *I* schiebt, welches entweder starr oder nachgiebig befestigt ist und sich hinreichend weit über die Axe erstreckt. Um hieran ein passendes Lager für die Welle *B* zu erhalten, ist das Rohr am unteren Ende mit einem äusseren Gewinde versehen und innen konisch ausgefräst, um einen aus mehreren Segmenten bestehenden konischen Ring *n* aufzunehmen. Dieser Ring wird mittelst der Ueberfangmutter *L* an seiner Stelle gehalten, welche über das Rohr *I* weggeschraubt wird. In diese Mutter werden noch Dichtungsringe eingelegt, um einen völlig dichten Verschluss zu erhalten; der Druck des Führungsringes *n* kann nach Belieben mittelst der Mutter *L* regulirt werden. In der Regel wird das Rohr *I* in der aus der Figur ersichtlichen Weise mit dem Träger *H* verbunden, indem dasselbe dabei die untere Röhre des Schmierbeckers *G* umfasst. Der Apparat wird mittelst unabhängig gelagerter Frictionsscheiben betrieben, zu welchem Zwecke sich die Welle *B* noch über den Aufhängungspunkt erstreckt und durch die Höhlung der Büchse *H'* des Trägers *H* hindurch geht, welche mit einem bronzenen Muffe *r* gefüttert ist. Die Riemenscheibe *R* steckt lose auf dem Muff *r*, und ihre verlängerte Nabe ruht unten auf einer Schale *t*, welche als Oelreservoir dient und auf deren Boden man eine oder mehrere Scheiben legt, um die Reibung so viel wie möglich zu vermindern. Die Scheibe *N* selbst ist oben konisch angedreht, um den Kuppelungsmuff *M* aufzunehmen, welcher mittelst Nuth und Feder mit dem oberen Theile der Welle *B* verbunden ist. Durch Niederdrücken des Muffes *M* mittelst des Winkelhebels *P* wird nun die Bewegung der Rolle *N* auf die Welle *B* übertragen. Die Lager der Axe *B* und die Röhren oder Muffe werden alle von einem selbstthätigen Schmierapparate *S* aus geölt, welcher oben auf der Axe *B* angebracht ist und die Schmiere durch einen in der Welle ausgesparten Kanal vertheilt. Um die Drehung der Trommel nach Belieben anhalten zu können, ist am unteren Ende der Welle ein Brems angebracht, welcher aus einer convexen Scheibe *R* besteht, gegen

welche sich eine entsprechend ausgehöhlte Scheibe *S'* mittelst des Fußtrittes *T* andrücken lässt. Statt Kautschuk oder andere Materialien bei den Lagern ihrer Centrifugen zu benutzen, bringen die Erfinder solche elastische Zwischenschichten zwischen den Befestigungsplatten des Trägers *H* an, was völlig ausreicht, um leichte Vibrationen verschwinden zu machen, welche beim Anlassen des Apparates entstehen, und um der Axe hinreichende Abweichung von der verticalen Lage zu gestatten, um die Ungleichheiten der Belastung auszugleichen, sowie die Unregelmässigkeiten zu vermeiden, welche sich in Folge hiervon beim Gange der Trommel ergeben könnten.

O. Cech <sup>1)</sup> bringt Notizen über das Centrifugiren des Zuckers. Der Fabrikbesitzer Johann Szalatnay hat in der Zuckerfabrik Ovcary durch mehrere Jahre Versuche mit dem Centrifugiren des Rohzuckers angestellt und ist jetzt mit fertigen Resultaten aufgetreten, welche das Interesse der Zuckerfabrikanten in weitesten Kreisen verdienen. Um mit Vorthail die Füllmasse centrifugiren zu können, ist vor Allem ein äusserst vorsichtiges, viel Aufmerksamkeit erfordernendes Kochen unbedingt nöthig. Der Sud muss bei wenigstens 81° C. gekörnt und bei 70° C. so stramm abgelassen werden, dass die aus dem Vacuum kommende Füllmasse sich fast ballen lässt; ein Festwerden des Sudes (das sogenannte „Aufsitzen“) ist bei richtigem Kochen nicht zu befürchten. Mancher Sud braucht — wenn er stramm gekocht ist — bis 20 Minuten zum Ablaufen. Anstatt in den Kühler, wurde der Sud in ein flaches, 35 Centim. hohes viereckiges Reservoir abgelassen, wo jeder Sud nach dem Kubikinhalte genau abgemessen und so dessen Gewicht ermittelt wurde. In diesem Reservoir blieb der Sud so lange ruhig stehen, bis der nächstfolgende Sud abgelassen werden sollte; jetzt wurde der alte Sud in eine daneben stehende Pfanne übergeschaufelt und sofort ohne Decke centrifugirt. Der gewonnene Rohzucker wurde von einem jeden Sude separat gewogen, und die Ausbeute an I. Produkt aus der Füllmasse nach jedem Sude ermittelt. Die Ausbeute an I. Produkt, welche anfangs 55 bis 59 Proc. betrug, erreichte bald 60 bis 63 Proc. der Füllmasse; später waren die Kochungen bereits so sicher, dass kein Sud weniger als 60 Proc. ergab. Der von den Centrifugen ablaufende Syrup, welcher 64 bis 66 polarisirte, wurde entweder sogleich wieder eingekocht, oder erst filtrirt und dann eingekocht. Das Filtriren hat sich als nicht nothwendig erwiesen; jedoch ist es nöthig, dass der Syrup vor dem Einziehen in das Vacuum auf 75° C. aufgewärmt wird, weil er zu consistent ist und daher ohne vorheriges Aufwärmen schwer kocht und ein zu feinkörniges II. Produkt liefert. Die Ausbeute an II. Produkt ergab zuweilen selbst über 40 Proc. Rohzucker, ja wenn der Syrup in Lumpen gekocht wurde, sogar 50 Proc. Rohzucker, doch in diesem Falle natürlich auf Kosten der Qualität. Das abgelassene II. Produkt polarisirte etwa 89 Proc., das centrifugirte aber 94 bis 95 Procent. Aus dem Vorstehenden kann leicht die Rentabilität dieses Verfahrens beurtheilt werden. Auf eine sehr einfache und schnelle Weise erhält man an I. und II. Produkt

1) O. Cech, Dingl. Journ. CXCVIII p. 428; Polyt. Centralbl. 1871 p. 270; am. Centralbl. 1871 p. 47.

75 Proc. von der Füllmasse und dabei das I. Produkt in einer Qualität, wie sie der Zuckerfabrikant auf anderem Wege vergeblich zu erreichen strebt, dabei aber so schnell, dass der heute gekochte Zucker bereits morgen auf den Markt gebracht werden kann. Dass man also an Zeit, Arbeitern, Bodenraum und Formen erspart, ist einleuchtend. Was die Leistungsfähigkeit der nothwendigen Centrifugen anbelangt, so genügen zwei Schleudermaschinen für 5 bis 10 Schnellpressen vollständig. Erwägt man, dass die Raffinerien den centrifugirten Zucker jedem anderen Rohzucker vorziehen, und jener auch besser bezahlt wird — nebenbei auch noch die Vergütung für das Plus der Polarisation in Anschlag zu bringen ist —, so dürfte man zu dem Schlusse kommen, dass das ausschliessliche Centrifugiren mit einer Reserve-Batterie von etwa 500 Melisformen die besten Resultate zu geben verspricht.

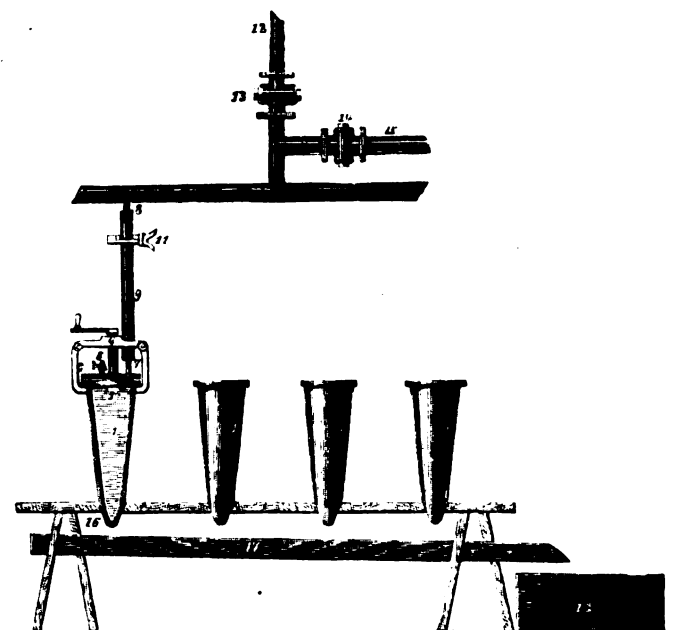
J. Kodl und J. Juge<sup>1)</sup> (in Ronow, Böhmen) liessen sich ein neues Verfahren des Decken und Reinigen des Zuckers (in Bayern) patentiren. Die neue Methode besteht in der Anwendung des hydrostatischen und aerostatischen Druckes von mindestens  $\frac{2}{10}$  bis 3 Atmosphären zum Ausdecken mittelst der Zuckerlösung (Deckkläre) des bereits erzeugten Zuckers, so dass das Ausdecken des Zuckers in  $\frac{1}{2}$  bis 6 Stunden, je nach der Grösse des Druckes und der Qualität der Füllmasse, bewerkstelligt wird, was bei der gewöhnlichen Druckmethode kaum in drei bis fünf Tagen erzielt werden kann. Der Zucker kann in die gewöhnlichen Zuckerformen oder in andere Gefässe von beliebig grossem Durchmesser, die aber keine zu grosse Höhe besitzen dürfen, gefüllt werden. Man stellt — in dem durch Fig. 94 u. 95 dargestellten Apparat — die bis auf ca.  $\frac{3}{4}$  Zoll vom Rande gefüllten Formen, welche mit der bis auf ca. 25 bis 35° C. erkalteten Zuckerfüllmasse 1 gefüllt sind, auf eine Stellage 2 und verpackt sie oben luftdicht mittelst eines Deckels 3 durch Anziehen des Bügels 4 bei dem Formringe. In den Raum zwischen dem Deckel 3 und dem Zucker 5 mündet ein an den beiden Stützen 7 und 8 luftdicht befestigtes Kautschukrohr 9, welches mit einem Querrohre 10 communicirt. 11 ist ein Quetschhahn zum Verschliessen des Kautschukrohres 9 bei etwaigem Undichtsein der Form oder beim Einstellen des Deckens. Das Rohr 10 erhält so viele Abzweigungen, als für die zu deckenden gefüllten Formen nöthig sind. Für das Rohr 9 reicht ein Durchmesser von  $\frac{1}{2}$  Zoll und für das Rohr 10 zur Leitung der Deckkläre auf ca. 300 Stück Formen ein Durchmesser von 3 Zoll aus, und so weiter nach dem Verhältniss der Formenzahl. Oberhalb der Formen befindet sich ein in der Zeichnung weggelassenes Reservoir, in welches die Zuckerlösung eingegossen oder mittelst eines Monte-jus durch den Luftdruck eingetrieben wird. Dieses Reservoir communicirt durch das Rohr 12 mit dem Querrohr 10. Auf dem Rohre 12 befindet sich die Sperrung 13, und auf dem Communicationsrohre 15 ist die Sperrung 14. Sobald das Reservoir, von ca. 40 bis 60 Kubikfuss Inhalt, mit der Zuckerlösung (Deckkläre) gefüllt und die Sperrung 13 geöffnet

1) J. Kodl und J. Juge, Bayer. Industrie- und Gewerbebl. 1871 p. 56; Dingl. Journ. CC p. 136; Polyt. Centralbl. 1871 p. 771; Chem. Centralbl. 1871 p. 327.



worden ist, läuft die Deckkläre durch die Rohre 12, 10, 8, 9, 7 in den Raum oberhalb 5, drückt auf den Zucker und verdrängt vor sich den Syrup, welcher durch die Oeffnung 16 aus der Form 1 in ein Rohr oder eine Rinne 17 und von da in ein Sammelgefäß 18 läuft. Während der Deckzeit ist das Reservoir stets gefüllt zu erhalten. Ein Druckrohr von 32 Fuss oder eine Atmosphäre reicht hin, die Brote in ca.  $2\frac{1}{2}$  bis 3 Stunden vollständig auszudecken; jede kürzere Deckzeit bedingt einen verhältnissmässig höheren Druck. Durch den Luftbahn 6 wird die Luft beim Anstellen des Druckes heraus gelassen. Man lässt die Deckkläre so lange continuirlich auf den Zucker drücken, bis unten durch das Loch 16 ein reiner Nachlauf zum Vorschein kommt. Zuerst läuft der Grünsyrup, dann der Decksyrup und endlich

Fig. 94.

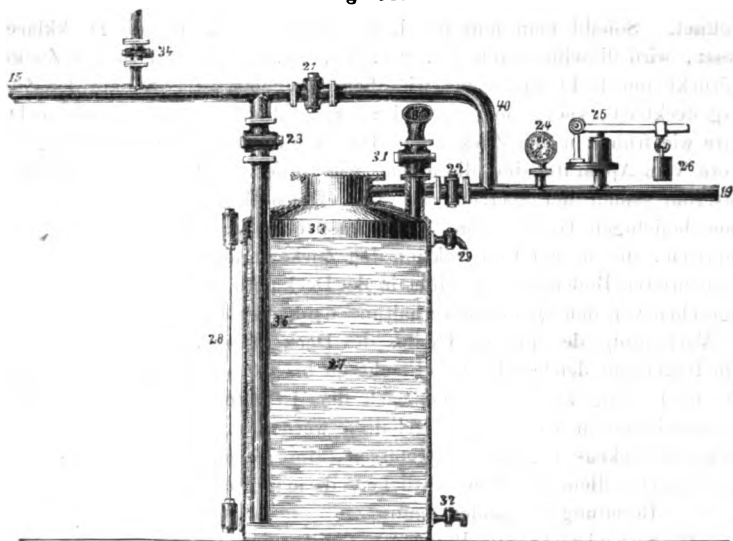


der Nachlauf durch das Loch ab. Der Decksyrup und der Nachlauf werden wieder zum Decken benutzt, indem man solche in separaten Gefässen sammelt und dann nach einander in das Deckreservoir schafft. Wenn das bestimmte Quantum Decksyrup aus dem Reservoir abgelaufen ist, schafft man den Nachlauf hinein; nach dessen Ablaufen wird die Deckkläre hinein gefüllt, und man lässt dieselbe so lange drücken, bis die Brote ausgedeckt sind. Man kann auch mehrere Reserven für die verschiedenen Lösungen oben anbringen, die alle mit dem Rohre 12 communiciren und nach Erfordernis gesperrt werden können. Es kann in dem einen Reservegefässe der Deck-

syrop, in dem zweiten der Nachlauf und in dem dritten die Deckkläre zur Anwendung eingefüllt sein, und im ersten Drittel der zum Ausdecken nöthigen Zeit der Decksyrop, im zweiten Zeitdrittel der Nachlauf und im dritten Zeitdrittel die Deckkläre verwendet werden.

Wenn unten durch die Oeffnung 16 die farblose Zuckerlösung abläuft, so sind die Brote ausgedeckt. Sogleich schliesst man die Sperrung 13 und öffnet die Sperrung 14. Durch irgend eine beliebige mechanische Vorrich-

Fig. 95.



tung wird Luft in das Rohr 19 eingepumpt oder eingetrieben; dieselbe gelangt in das Rohr 20, dann durch die geöffnete Sperrung 21 in das Rohr 15, sonach durch die Sperrung 14 bis in den Raum über 5, wo sie auf die Deckkläre drückt und dieselbe bis in den Zucker hinein drängt. Die Sperrungen 22 und 23 bleiben geschlossen. Der Luftdruck kann nach dem Manometer 24 durch das Sicherheitsventil 25 regulirt werden, indem das Lauf- oder Belastungsgewicht 26 nach Bedarf am Hebel hin und her geschoben werden kann. Die überflüssige Luft wird durch das Aufheben des Ventils 25 entfernt oder ausgeblasen. Das Nachdrücken mit der Luft geschieht deswegen, damit vor dem Wegtragen der Brote bei der Abnahme der Deckel in dem Raum über 5 sich keine Deckkläre befindet, welche ausgegossen werden könnte. Sobald aber die Deckkläre vom Deckel 3 bis auf den Zucker 5 durch den Luftdruck verdrängt worden ist, was annähernd 15 bis 20 Minuten dauert, oder wenn sich bei 16 schon vor Ablauf dieser Zeit Luftbläschen zu bilden anfangen, werden die Formen mit dem ausgedeckten Zucker, falls solche nicht schon während der Deckzeit auf dem Nutschapparate standen, auf denselben oder auf eine Stellage zur möglichst vollständigen Entfernung

der noch in den Broten befindlichen Zuckerlösung gestellt. Erlauben es die Verhältnisse nicht, das Deckklär-Reservoir in die Höhe zu bringen, so kann man dasselbe an einem beliebigen anderen Orte aufstellen; anstatt des hydrostatischen muss man sich dann des aerostatischen Druckes bedienen, und zwar in nachfolgender Weise: 27 ist ein Monte-jus, 28 das Wasserstandsglas, 29 der Luft- oder Probegahn, 30 der Trichter zum Füllen der Deckkläre, 31 die Sperrung an demselben, 32 ein Ablasshahn. Ist das Monte-jus bis zum Probegahn 29 mit der Zuckerlösung 33 gefüllt, so werden 31, 21, 13 und 29 gesperrt und die Sperrungen 22, 23, 14 und 11 geöffnet. Sobald man nun die Luft durch 19, 22 auf die Deckkläre 33 presst, wird dieselbe durch 35, 23, 15, 14, 10, 8, 9, 7 in den Zucker 5 gedrückt und deckt ihn so aus, wie oben angegeben ist. Sobald der Zucker ausgedeckt ist, sperrt man 22 und 23 zu, öffnet 21 und drückt die Deckkläre wie früher in den Zucker 5. Die Manipulation und das Abtragen der Brote vom Apparate sind dieselben, wie vorher erwähnt. Das Dampf-Ausblaserrohr sammt der Sperrung ist 34. Die nöthigen Reserven können von einer beliebigen Grösse sein. Das Ausdecken des Zuckers in grösseren Gefässen, die in der Konstruktion den Zuckerformen nicht gleich sind und einen breiten Boden haben, bildet in der Deckmethode und der Manipulation, abgesehen von den Quantitätsverhältnissen, keinen Unterschied, wol aber in der Vorrichtung des unteren Theiles des Deckgefässes. Letzteres enthält in dem Boden auf den Quadratfuss Fläche 16 bis 20 halbzöllige Löcher, welche vor der Füllung zugestopft und nach dem Erkalten der Füllmasse für die Deckmanipulation wieder offen gehalten werden müssen. Der Vortheil des Zuckerausdeckens in grösseren Gefässen, die jedoch nicht eine übermässige Höhe haben sollen, ist ein wesentlicher, da man diesen Zucker sofort für die Deckklär-Bereitung verwenden kann.

P. Schulze<sup>1)</sup> (in Potsdam) theilt seine Erfahrung über die mit schwefliger Säure dargestellten Rohzucker mit. Bei der Einführung des auf die Anwendung von schwefliger Säure begründeten Seyferth'schen Verfahrens<sup>2)</sup> in die Zuckerfabrikation wurden mehrseitig Bedenken laut, dass die schweflige Säure, etwa durch Reduktion organischer Stoffe, zum Theil in Schwefelsäure übergehen, und dass daraus eine Gefahr für die Knochenkohle entspringen möge. Die folgenden Untersuchungen von theils nach dem Seyferth'schen, theils nach dem gewöhnlichen Verfahren behandelten Zuckersorten sollten zur Aufklärung dieser Frage beitragen, und wenn auch mittlerweile die Praxis schon ihr Urtheil über das Seyferth'sche Verfahren abgegeben hat, so glaubt der Verf. doch noch immer einiges Interesse bei Veröffentlichung der Resultate voraussetzen zu dürfen. Das Material zu den Untersuchungen stammte aus sächsischen und anhaltischen Fabriken und wurde dem Verf., charakteristisch genug für die Lage der Sache, mit dem Ersuchen mitgetheilt, über die Herkunft der Muster möglichste Discretion

1) P. Schulze, Dingl. Journ. CC p. 231; Polyt. Centralbl. 1871 p. 1100; Chem. Centralbl. 1871 p. 377; Chemic. News 1871 Nr. 603 p. 287.

2) Jahresbericht 1870 p. 389.

walten zu lassen, wehalb der Verf. die Namen der Fabriken weg- mit der übrigen Flüssigkeit vereinigt, und in dem Ganzen die lässt. Die Bestimmung der Schwefelsäure geschah in der Weise, Schwefelsäure wie gewöhnlich bestimmt. In der folgenden Ta- dass eine grössere Menge des zu untersuchenden Zuckers in belle sind die Resultate zusammengestellt. Nr. 2 bis 10 sind einer geräumigen Platinschale verkohlt, die Kohle mit salzsaurem Analysen von nach Seyferth gearbeiteten Zuckern; Nr. 1 Wasser erschöpft, getrocknet und verbrannt wurde. Der Rück- und Nr. 11—13 sind ohne schweflige Säure dargestellt, ebenso stand wurde, so weit er sich in verdünnter Salzsäure noch löste, wie Nr. 14—18, die einzigen für den vorliegenden Zweck ge-

Nr.	Bezeichnung und Farbe.	Reaction	In 100 Theilen			Orga- nischer Nicht- zucker	Gesam- ter Nicht- zucker
			Zucker	Wasser	Salze		
1	Farin . . . . .	neutral	99,4	0,21	0,20	0,007	0,3
2	I. Product, weiss . . . . .	sauer	93,9	3,5	1,32	0,115	2,6
3	I. Product, gelblich . . . . .	alkalisch	98,8	3,1	1,65	0,106	3,1
4	I. Product, gelblich . . . . .	alkalisch	93,6	2,5	1,74	0,081	3,9
5	I. Product, gelb . . . . .	alkalisch	94,4	2,4	1,66	0,120	3,2
6	I. Product, gelb . . . . .	alkalisch	93,4	3,2	1,92	0,126	3,4
7	I. Product, gelb . . . . .	alkalisch	93,5	2,4	1,73	0,079	4,1
8	Nachproduct, schmutzig gelb . . . . .	alkalisch	90,3	3,8	2,31	0,099	5,9
9	Nachproduct, schmutzig gelb . . . . .	alkalisch	90,1	3,8	2,38	0,156	6,1
10	Nachproduct, schmutzig gelb . . . . .	alkalisch	91,0	3,7	2,22	0,118	5,3
11	I. Product, gelblich . . . . .	alkalisch	95,9	2,3	1,10	0,102	1,8
12	I. Product, gelblich . . . . .	alkalisch	93,5	3,4	1,36	0,088	3,1
13	Nachproduct, schmutzig gelb . . . . .	alkalisch	93,1	2,8	1,91	0,107	4,1
14	— . . . . .	—	92,5	3,4	1,13	0,096	4,1
15	— . . . . .	—	94,0	1,8	0,93	0,066	4,2
16	— . . . . .	—	96,1	1,1	0,77	0,089	2,9
17	— . . . . .	—	97,5	0,6	1,5	0,282	1,9
18	— . . . . .	—	83,5	6,5	2,6	0,308	10,0

nügenden Analysen, welche der Verf. in der ihm zu Gebote stehenden Literatur auffinden konnte. Die Analysen Nr. 14—16 sind von Heidepriem<sup>1)</sup>, Nr. 17 und 18 von Grouven<sup>2)</sup> veröffentlicht worden. Die Untersuchungsmethode ist in allen Fällen fast dieselbe, ein Vergleich mit den übrigen Analysen also sehr wohl gestattet. Ausgenommen hiervon ist die Salzbestimmung, welche bei den Analysen des Verf.'s nach der Scheibler'schen Methode ausgeführt wurde.

Das Resultat ist klar und sofort ersichtlich; es findet durch die Behandlung mit schwefliger Säure keine bemerkenswerthe Erhöhung des Gehaltes an Schwefelsäure statt, eine Erfahrung, welche auch von anderen Seiten bestätigt wird. Für die Knochenkohle hat man also von dem Seyfert'schen Verfahren nicht mehr und nicht weniger zu befürchten, als von jedem anderen Verfahren. Mancher Fabrik droht in dem ihr zur Verfügung stehenden Wasser ein viel ärgerer Feind, wie die Analyse Nr. 18 zeigt. Der fragliche Zucker verdankt nach den Angaben von Grouven seinen hohen Schwefelsäuregehalt lediglich dem stark gypshaltigen Fabrikwasser. Indessen war immer noch die Möglichkeit vorhanden, dass schweflige Säure unverändert im Zucker enthalten war, und nachdem in Bezug auf den Schwefelsäuregehalt keine merkliche Differenz hatte nachgewiesen werden können, musste wenigstens die schweflige Säure selbst sich bestimmen lassen, wenn das Verfahren wirklich den von seinem Urheber angegebenen Nutzen, Bildung von schweflig-sauren Salzen und Austreibung und Verflüchtigung organischer Säuren, haben sollte.

Die qualitative Nachweisung der schwefligen Säure hatte keine Schwierigkeit. Zunächst bemerkt der Verf., dass der Geschmack der nach Seyfert'sgearbeiteten Zucker ganz charakteristisch ist und bei einiger Uebung sich wol zum Erkennen derselben benutzen lässt, wie auch von H. Schulz gelegentlich der letzten Vereinsversammlung bemerkt wurde. Die von Büdecker<sup>3)</sup> angegebene Reaktion auf schweflige Säure mit Nitroprussidnatrium und Zinkvitriol ist ohne Weiteres nur bei hellen, sich klar lösenden Zuckern anwendbar; dagegen sehr empfindlich und überall anwendbar ist die auf die Reduktion der schwefligen Säure zu Schwefelwasserstoff begründete Reaktion, bei welcher die saure Zuckerlösung mit reinem Zink oder besser mit Aluminium in Berührung gebracht wird. Im Falle der Gegenwart von schwefliger Säure tritt dann Schwefelwasserstoff auf, von welchem schon sehr geringe Spuren genügen, um ein darüber gehaltenes, mit alkalischer Bleilösung getränktes Papier zu bräunen. Mit Ausnahme von Raffinade und besserem Melis trat diese Bräunung aber fast bei jedem Zucker ein; denn es genügte, ein stecknadelgroßes Stück Aluminiumdraht in eine saure Lösung von ungefähr 3 Grm. Zucker zu bringen, um in fast allen Fällen eine sehr deutliche Reaktion zu erhalten. Selbstverständlich wurde durch Versuche

1) Zeitschrift des Vereins für die Rübenzucker-Industrie im Zollverein 1867 p. 516.

2) Ebendasselbst, 1860 p. 373.

3) R. Fresenius, Qualitat. Analyse 13. Aufl. p. 210.

die Ueberzeugung gewonnen, dass das Aluminium für sich die Reaktion nicht gab. Es ist jedenfalls interessant, die Gegenwart der schwefligen Säure zu constatiren, welche ihren Ursprung, wenn nicht aus dem Scheidekalke selbst, doch aus dem Saturationsgase genommen haben muss. Die quantitative Ermittlung der schwefligen Säure scheiterte daran, dass die sonst bekanntlich so genau arbeitende Jodlösung ausser der schwefligen Säure auch noch organische Substanzen oxydirte, so dass es nie gelang, eine constante Bläuung der stärkehaltigen Flüssigkeit zu erzielen. Dieselbe Erscheinung trat bei den Versuchen, durch Destillation der salzsauren Lösung in einer Atmosphäre von reinem Wasserstoffgas zu einem Resultat zu gelangen, ein. Jedenfalls enthielt keine der untersuchten Proben mehr als einige Hundertstel Procent an schwefliger Säure; denn es genügten stets 1 bis 2 Kubikcentim. von  $\frac{1}{10}$ -Normaljodlösung auf 20 Grm. Zucker, welche höchstens 0,03 Proc. Säure entsprechen, um eine längere Zeit andauernde Bläuung durch Jodstärke zu erhalten. Ein Blick auf die in der Tabelle enthaltenen Zahlen zeigt zunächst, dass zwischen den untersuchten Zuckern zwar die grössten Verschiedenheiten in der Zusammensetzung vorhanden sind, dass aber zwischen den nach Seyferth gearbeiteten und anderen Zuckern keine bestimmte Grenze zu constatiren ist, da sich unter beiden Sorten Zucker mit hohem und mit niedrigem Schwefelsäure- und Nichtzucker-Gehalt finden. Sodann ist festgestellt, dass die zur Anwendung gekommene schweflige Säure nur in sehr geringer Menge noch vorhanden ist, so gering, dass ihre Messung zweifelhaft, und dass es fraglich wird, ob diese Beimischung noch als charakteristisch zu betrachten ist. In seinem vom December 1869 datirten Circular <sup>1)</sup> sagt nun Seyferth: „Im Vacuum ist die Möglichkeit geboten, durch die heftige Bewegung der kochenden Massen in kürzester Zeit alle Theile einer Lösung mit der (schwefligen) Säure in Berührung zu bringen, und demnach jeden Ueberschuss von Säure durch die Wirkung der Wärme und Luftleere sofort zu verdampfen. Die schweflige Säure verbindet sich nicht nur mit den freien und kohlensauren Alkalien, sondern sie treibt auch organische Säuren aus ihren Verbindungen mit den Alkalien aus, und da der grösste Theil derselben, mit Wasserdampf gemischt, verdampft, so werden durch dieses Verfahren wesentliche Mengen organischer Säuren und jene Produkte, welche durch Reduktion organischer Stoffe mit schwefliger Säure gebildet werden, aus den Säften entfernt.“ Bedenkt man, welche bedeutende Mengen kohlensaurer Salze jede Zuckerasche enthält, deren Kohlensäure grösstentheils den ursprünglich im Zucker enthaltenen gewesenen organischen Säuren ihren Ursprung verdankt, und vergleicht damit die oben erhaltenen Resultate, so liegt es auf der Hand, dass entweder sehr wenig von flüchtigen organischen Säuren in der Zuckerlösung enthalten ist, oder dass die schweflige Säure als noch flüchtiger, abgesehen von oberflächlicher Bleichung, gänzlich wirkungslos entweicht. Dass es sich hier aber in der That um weiter nichts als um eine oberflächliche Bleichung handelt, geht z. B. aus dem Umstande

1) Zeitschrift des Vereins für die Rübenzucker-Industrie im Zollverein 1870 p. 225.

hervor, dass der sehr weisse saure Zucker Nr. 2 bei längerem Aufbewahren wieder völlig gelb geworden war, indem durch die fortschreitende Säuerung des Zuckers die bleichende Wirkung der schwefligen Säure wieder aufgehoben wurde. Aehnliches findet ja bekanntlich bei der Bleichung von Blumenblüthern durch schweflige Säure statt. Dass andere nach Seyferth gearbeitete Zucker dieses Gelbwerden nicht zeigten, ist noch kein Beweis für die Unrichtigkeit obiger Ansicht, sondern zeugt nur von der im Allgemeinen sorgfältigeren Arbeit der betreffenden Fabriken. Eine günstige Wirkung des Zusatzes von schwefliger Säure ist also auf alle Fälle nicht abzusehen, und die Fabriken, welche in der Lage waren, dem Verfahren ein günstiges Zeugnis auszustellen, würden sich, nach der Meinung des Verf.'s, sehr verdient machen, wenn sie zur Aufklärung der vortheilhaften Wirkung der schwefligen Säure, besonders mit Rücksicht darauf, dass dieselbe nach einer späteren Angabe Seyferth's ebenso gut durch Essigsäure soll ersetzt werden können, ihre Ansichten ebenfalls mittheilen wollten.

H. Gerken<sup>1)</sup> liess sich (für England) ein Verfahren der *Raffination* von Zucker patentiren. Nach demselben wird der Zucker vor dem Raffiniren von der Melasse befreit. Man mengt ihn zu dem Ende mit Syrup von 50<sup>0</sup> B. und entfernt Syrup und Melasse mittelst einer Luftpumpe.

E. Feltz<sup>2)</sup> stellte eine Reihe von Versuchen an über die Funktion der Salze und des nicht krystallisirten Zuckers bei der Bildung der Melasse<sup>3)</sup>. Da die Ansichten über die erwähnte Funktion noch sehr getheilt sind, so erschien es von Interesse, die Versuche über diesen Gegenstand in etwas anderer als der bisherigen Weise anzustellen und zwar unter einer Form, welche den Bedingungen des technischen Betriebs möglichst entspricht. Hierbei war nicht allein der Einfluss der Salze, sondern auch der des unkrystallisirbaren Zuckers zu prüfen. Die Versuche bestanden im Verkothen verschiedener künstlich dargestellter Syrupe in luftverdünntem Raume. Dazu dient ein Kolben mit zwei Halsen, deren einer ein Thermometer und eine gekrümmte Röhre zum Einsaugen des Syrops enthält, während der andere eine Röhre, welche mit einem Gay Lussac'schen Kühler oder Condensator verbunden ist, führt. Das Condensirte wird in einer graduirten Röhre gemessen und kann nach jedem Versuche durch einen Hahn abgelassen und gewogen werden. Der ganze Apparat steht mit dem Vacuum der Fabrik in möglichster Verbindung; der Druck wird durch einen Hahn regulirt und durch einen Manometer gemessen. Die einzelnen Theile des Apparates sind durch Gummischläuche verbunden. Benutzt wurde zu allen Versuchen ein Syrup von 50 Proc. Zuckergehalt, dem dann die verschiedenen Zusätze beigegeben wurden. Die ersten Versuche wurden ausgeführt mit Syrup, dem man Kochsalz, Salpeter, sowie ein Gemenge von beiden und endlich Salz und Salpeter und unkrystallisirbaren Zucker zugesetzt hatte. Sie ergaben, dass

1) H. Gerken, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1871 p. 892.

2) E. Feltz, Journal des fabric. de sucre 1870 Nr. 52; Dingl. Journ. CXCVIII n. 421; Polyt. Centralbl. 1871 p. 702; Chem. Centralbl. 1871 p. 165.

3) Vergl. Jahresbericht 1868 p. 501 u. 502.

der in der Melasse festgehaltene Zucker sich weder in chemischen Verbindungen mit einem Chlorür noch als Lösung in unkrystallisbarem Zucker befindet. In der physischen Natur der Melasse allein ist also die Erklärung für ihre Bildung zu suchen. Unter den verschiedenen gekochten Massen der genannten Versuche war es namentlich die letztere, bei welcher ein Zusatz von unkrystallisbarem Zucker eine auffallende Zähigkeit verursacht hatte. Diese erschwert nicht allein die Krystallisation, sondern auch die Concentrirung. Sie konnte nur eine Folge des Zusatzes von unkrystallisbarem Zucker sein.

Weitere Versuche sollten das Verhalten von Gemischen aus beiden Zuckerarten aufklären. 1) Es wurde 1 Thl. unkrystallisirbarer Zucker auf 4,80 Thl. krystallisirbaren gekocht. Die gekochte Masse enthielt 122,0 krystallisirbaren Zucker, 25,0 unkrystallisirbaren Zucker, und 42,8 Wasser. Die erste Mischung war heiss sehr flüssig und gab die Probe nicht. Beim Erkalten setzte sie Zuckerkrystalle ab und wurde kleberig, ohne dass die Krystalle in der Kälte zunahmen. Im Trockenraume dagegen entstanden bei 35° in kurzer Zeit viele Krystalle. Bei stärkerem Eindicken derselben Massen bis zur starken Fadenprobe entstanden die Krystalle ziemlich rasch beim Erkalten, und nahmen im Trockenraume noch zu, doch war die Krystallisation langsamer als im ersten Falle. — 2) 1 Thl. unkrystallisirbarer Zucker, 1,7 Thl. krystallisirbarer. Bei starker Fadenprobe enthielt die Masse 123,3 krystallisirbaren Zucker, 28,4 unkrystallisirbaren und 54,9 Wasser. Nach 12 Stunden entstanden im Trockenraume ziemlich viel Krystalle. Die 78 Grm. unkrystallisirbarer Zucker hielten also nicht 13,5 Grm. in Uebersättigung vorhandenen Zuckers fest. Die Masse war so zäh, dass man in der Praxis keine Krystalle daraus erhalten konnte. — 3) 1 Thl. unkrystallisirbarer Zucker auf 1,2 krystallisirbaren. Zusammensetzung der gekochten, zähen und klebrigen Masse: 124,4 krystallisirbarer Zucker, 100,00 unkrystallisirbarer, 58,0 Wasser. Wegen des starken Aufblähens war weitere Concentration unmöglich; es wurden daher nur 6 Grm. zur Uebersättigung gebracht. — 4) 1 Thl. unkrystallisirbarer Zucker auf 0,76 krystallisirbaren. Zusammensetzung der klebrigen Masse: 91,3 krystallisirbarer Zucker, 119,0 unkrystallisirbarer Zucker, 70,1 Wasser. Hier zeigte sich die Wirkung des unkrystallisirbaren Zuckers deutlich: er verhinderte das Kochen, d. h. die Herstellung eines übersättigten Syrups. Bei geringerer Menge erschwert er nur die Krystallisation, concentrirt sich aber in den Nachprodukten; so wird schliesslich durch denselben allein oder im Vereine mit anderen unkrystallisirbaren Stoffen das Fertigmachen unmöglich gemacht. Diese Versuche setzen die nachtheilige Wirkung des unkrystallisirbaren Zuckers und in ähnlicher Weise die der übrigen unkrystallisirbaren Bestandtheile der Syrupe oder Melassen ausser Zweifel. Sie ist jedenfalls im Vergleich mit derjenigen der Salze nicht zu vernachlässigen und es ist bestimmt anzunehmen, dass bei Abwesenheit der organischen Stoffe oder unkrystallisirbaren Zuckers nur sehr wenig Melasse entstehen würde. Endlich sind noch einige Versuche von Versuchen über den Einfluss von Kohlenhydraten auf die Krystallisation beider Zuckerarten angestellt. Qua



durch die Zähigkeit der Massen, die Langsamkeit der Krystallisation und namentlich durch die verschiedene Grösse der Krystalle erschwert. Grobe Krystalle sind durch Ausschleudern leicht rein zu halten; feine erfordern Abnutschen. Zwei Versuche, ähnlich wie der unter 1) aber mit 10 Grm. Kochsalz und 10 Grm. Salpeter lieferten folgende Massen: A 122,0 krystallisirbaren Zucker, 25,0 unkrystallisirbaren Zucker, 42,8 Wasser; und A' 122,0 krystallisirbaren Zucker, 25,0 unkrystallisirbaren, 42,8 Wasser und 20,0 Salze. A lieferte mehr Krystalle als unter gleichen Umständen A'. Nach 4 Tagen war in A nur noch wenig flüssiger Syrup vorhanden, während A' erst nach einem Monate so weit krystallisirte, dass beide Massen kaum noch zu unterscheiden waren. — Ein anderer Versuch lieferte folgende Massen: A 122,9 krystallisirbaren Zucker, 25,0 unkrystallisirbaren Zucker und 81,4 Wasser; A' 122,9 krystallisirbaren, 25,0 unkrystallisirbaren Zucker, 81,4 Wasser und 20,0 Salze. Der Unterschied war hier bemerklicher. Nach 24 Stunden ist A krystallinisch erstarrt, während A' noch nach 50 Tagen ein flüssiges Gemisch von Krystallen und Syrup darstellt. Obwol diese Versuche nicht ganz entscheidend sind, erkennt man doch die Wirkungsweise der Salze; wahrscheinlich würde A im Grossen mehr Zucker liefern als A'.

Die Anwendung dieser Erscheinungen auf die Untersuchung und Werthbestimmung der Rohzucker ergibt sich leicht: Zunächst ist die Berechnung nach dem Salzcoefficienten 5 („1 Thl. Salz macht 5 Thle. Zucker ungewinnbar“) ohne wissenschaftliche Basis; die organischen und krystallisirbaren Salze üben unzweifelhaft eine sehr entschiedene Wirkung auf die Melassenbildung, und wenn man aus dem Gehalte eines Rohrzuckers dessen Auslieferung berechnen kann, so hat dies nur darin seinen Grund, dass das Verhältniss zwischen Asche und „Gesamt-Nichtzucker“ ein ziemlich constantes ist. Bei einer grossen Zahl von Analysen wechselt es nur zwischen 0,45 und 0,65, welcher Abstand auch für den Salzcoefficienten stattfindet. — Die Salze sind also die sichersten Merkmale für die Melassenbildung und mithin für die Ausbeute selbst. Sobald aber aus irgend einem Grunde das Verhältniss zwischen Asche und Gesamt-Nichtzucker sich von dem Mittel 0,53 entfernt, wären die Bestimmungen nach dieser Methode ganz falsch; für die Colonialzucker ist sie ganz unbrauchbar, bei Rübenzucker sind die Ausnahmen immerhin selten. Nimmt man jedoch einmal die Aschenbestimmung als Basis für die Berechnung der Ausbeute, so erscheint es ganz unthunlich, für gewisse besonders bestimmte Verunreinigungen noch besondere Melassen-Coefficienten einzuführen. Wenn man z. B. den Salzcoefficienten 5 annimmt, so ist darin die Einwirkung aller Melassenbilder, und namentlich auch die des unkrystallisirbaren Zuckers, schon mit inbegriffen. Die Raffinerie-Melasse z. B. ist im Durchschnitt wie folgt zusammengesetzt:

krystallisirbarer Zucker	45
unkrystallisirbarer Zucker	5
Asche . . . . .	10

Daraus ergibt sich der Aschen-Coefficient  $\frac{45 + 5}{10} = 5$ , und wenn der

Raffinadeur auch auf den veränderten Zucker Rücksicht nehmen will, so muss er sagen: 5 Theile des letzteren halten 6 Theile Zucker in der Melasse zurück, und folglich bleiben für die 10 Salze nur noch 40 Zucker übrig; es fällt also der Salzcoefficient auf 4 herab. Es ist unrichtig, zur Feststellung des Coefficienten 5 anzunehmen, dass die Salze allein die Melassenbildung veranlassen, und doch bei den Kaufgeschäften dem unkrystallisirbaren Zucker noch einen besonderen Coefficienten zuzuthellen. Die oben besprochenen Versuche würden für einen solchen 1,5, andere einen solchen von 2,0 ergeben; man müsste also, wenn man für den Einfluss des unkrystallisirbaren Zuckers und denjenigen der Salze noch besondere Coefficienten in Rechnung stellen wollte, den Salzcoefficienten sehr erheblich kleiner nehmen, und es würden die Ergebnisse der Analysen nicht mehr den Erfahrungen im Grossen entsprechen.

A. Marschall<sup>1)</sup> suchte den Einfluss verschiedener Salze auf die Krystallisirbarkeit des Rohrzuckers<sup>2)</sup> zu vermitteln. Er stellte Lösungen von den in dem Rübensaft sich findenden Salzen von bestimmtem Gehalte her, schmolz 10 Kubikcent. derselben mit 35 Grm. Zucker in Röhren ein, erhitze im Dampfbade und liess den Zucker 17—21 Tage bei 16—17° auskrystallisiren, wonach der Zucker- und Salzgehalt der Mutterlauge bestimmt wurde. Da sich 20 Grm. Zucker in 10 Kubikcent. Wasser lösen, so war genug Zucker vorhanden zur vollständigen Sättigung der Salzlösungen. Enthielten die Lösungen mehr Zucker, als Wasser zu lösen vermag, so war das Salz ein melassebildendes, umgekehrt ein negativ melassebildendes. Das Lösungsvermögen des Wassers für Zucker (negative Melassebildner) wurde vermindert durch schwefels. Natrium, schwefels. Magnesium, salpeters. Magnesium, Chlormagnesium, Chlorcalcium, salpeters. Calcium, asparagins. Kalium, essigs. Natrium, butters. Natrium, baldrians. Natrium, äpfels. Natrium und Betain. Indifferent verhielten sich schwefels. Kalium, salpeters. Kalium, Chlorkalium, Chlornatrium, kohlens. Natrium, Aetzkalk, baldrians. Kalium, oxals. Kalium, äpfels. Kalium, oxals. Natrium, citronens. Natrium und asparagins. Natrium. Positive Melassebildner waren kohlens. Kalium, essigs. Kalium, butters. Kalium, citronens. Kalium. Die eigentlichen Melassebildner unter den Salzen sind demnach solche, die selbst schwer krystallisiren; sie sind ausschliesslich Kaliumsalze, während die Natriumsalze fast alle negative Melassebildner sind. Namentlich das kohlensaure Kalium wirkt melassebildend, woraus sich erklärt, dass aus einem mit Schwefelsäure neutralisirten Dicksaft mehr Zucker krystallisirt. Die negativen Melassebildner bringen zum Theil eine sehr bedeutende Menge Zucker aus den Lösungen, so dass schwefelsaures Magnesium sein 10faches Gewicht, das salpeters. Magnesium sein 6faches, Chlormagnesium sein 17faches, Chlorcalcium sein  $7\frac{1}{2}$ faches, salpeters. Calcium sein 4faches. Ein Gehalt von 3,37 Proc. Betain reichte aus, um in 100 Theilen Wasser nur 190 Theile Zucker, statt 200, gelöst zu erhalten.

A. Vivien<sup>1)</sup> bespricht die Methoden der Analyse der Melassen. Dubrunfaut<sup>2)</sup> erklärt bekanntlich alle bisher angewendeten Methoden für unzuverlässig, weil sie mit einer von ihm beschriebenen Methode keine übereinstimmenden Resultate geben. Die Methode Dubrunfaut's, von welcher derselbe nur die Grundzüge angiebt, scheint mit der von Jacquelin ausführlich beschriebenen identisch zu sein. Diese Methode beruht darauf, dass die Glykose bei 100° mit den Alkalien Verbindungen eingeht; kocht man eine Glykoselösung mit überschüssigem Natron und neutralisirt dann mit Säure, so findet man eine der Glykosemenge entsprechende Menge Natron nicht wieder. Der krystallisirbare Zucker dagegen wird durch das Alkali nicht gesättigt. Bei dieser Analyse kommt zur Anwendung eine Lösung von 75 Grm. Aetznatron in 1 Liter Wasser und eine ebensolche von 100 Grm. Schwefelsäuremonohydrat, von welchen sich gleiche Volumine neutralisiren. Um den Titer der Natronlösung festzustellen, erwärmt man 2 Grm. reinen trocknen Zucker mit 0,4 Kubikcent. rauchender Salzsäure im Wasserbade 15 Min. auf 100°, verdünnt bis zu 200 Kubikcent., neutralisirt 50 Kubikcent. davon mit Alkalilösung, erwärmt diese dann mit 10 Kubikcent. Natronlösung auf 100° und titirt mit der Schwefelsäure zurück. Da die braune Farbe der Lösung den Zusatz von Lakmuspapier nicht gestattet, so prüft man die Reaktion mit Lakmuspapier. Zum Neutralisiren werden 7,95 Kubikcent. der Schwefelsäure gebraucht, 1 Grm. Glykose entspricht also 0,41 Grm.  $\text{HO}_2\text{SO}_4$ . Vom Syrup verdünnt man 50 Grm. auf 1 Liter, neutralisirt davon 50 Kubikcent., erwärmt dann mit 10 Kubikcent. der Natronlösung 15 Min. auf 100° und titirt zurück. Um die Menge des nicht krystallisirenden Rohrzuckers zu finden, erwärmt man 50 Kubikcent. des Syrups mit 1,5 Grm. Salzsäure 15 Min. auf 100°, neutralisirt, erwärmt mit 10 Kubikcent. Natronlösung 15 Min., und titirt wieder. Von der jetzt gefundenen Menge Glykose zieht man die vorher gefundene ab. Diese Methode kann keine richtigen Resultate geben, da der Syrup Substanzen enthält, welche, wie das Asparagin, beim Erwärmen mit Alkalien Säuren liefern. Verf. verfährt in anderer Weise. Der Syrup wird erst durch ein Sieb von den festen fremden Körpern getrennt und dafür gesorgt, dass der etwa auskrystallisirte Zucker nicht unberücksichtigt bleibt. Es werden dann 16,35 Grm. auf etwa 100 Kubikcent. verdünnt, dann mit 10 Kubikcent. Tanninlösung versetzt, um die eiweissartigen Stoffe zu fällen, während zugleich die Kalksalze niedergeschlagen werden; darauf mit 30 Kubikcent. Bleizuckerlösung von 30° B., wodurch das überschüssige Tannin und alle noch vorhandenen Farbstoffe niedergeschlagen werden. Man verdünnt dann bis zu 200 Kubikcent., filtrirt und bestimmt mit dem Saccharimeter. Andere 50 Grm. Syrup werden in Wasser gelöst, mit sehr alkalischem weins. Natron neutralisirt, auf 500 Kubikcent. verdünnt, wenn nöthig, filtrirt und mit der Lösung Fehling'sche Flüssigkeit titirt. Von derselben Lösung werden

1) A. Vivien, *Monit. scientif.* 1871 p. 818; *Chemic. News* 1871 Nr. 603 p. 280; *Chem. Centralbl.* 1871 p. 455.

2) *Jahresbericht* 1867 p. 438; 1868 p. 492; 1869 p. 417.

andere 100 Kubikcent. mit 20—25 Kubikcent. Weinsäurelösung (25 procentige) 15—20 Min. auf 100° erwärmt, mit Natron neutralisirt, die Lösung auf 1 Liter verdünnt und mit ihr wieder Fehling'sche Lösung titirt, die aber etwa 10mal so stark als vorher genommen wird. Die Inversion mit Weinsäure hat den Vortheil, dass sich die Lösung nicht noch dunkler färbt. Diese Methode lieferte übereinstimmende Resultate.

Ueber die Zuckergewinnung aus Melasse mittelst Baryt, über welche C. Stammer<sup>1)</sup>, Pierre und Massy<sup>2)</sup> u. A. bereits Mittheilungen gemacht haben, liegt eine weitere Abhandlung von G. Lunge<sup>3)</sup> vor, die wir im Auszuge mittheilen. Das von Lunge beschriebene Verfahren, wie er es selbst 1866 beobachtet hat, beruht ganz und gar auf der von dem Verf. beschriebenen Darstellung von Aetzbaryt<sup>4)</sup>. Derselbe knüpft deshalb da an, wo er die Eindampfung in den Vacuumpfannen beschreibt, und anführt, dass der nicht zum Verkauf, sondern zum Verbrauch für Melasse bestimmte Aetzbaryt nicht ganz vollständig eingedampft, sondern schon vorher aus den Pfannen direct nach seinem Bestimmungsorte abgelassen wird. Dieser ist im Erdgeschoss, wo sich auch der Hahn des Melasse-Reservoirs befindet. Man lässt die concentrirte Barytlösung siedendheiss (denn beim Abkühlen würde sie zu einer festen Masse erstarren) in kleine Kübel ab, in welche alsbald eine bestimmte Menge Melasse eingelassen wird. Das Mischungsverhältniss wird nur nach dem Augenmaasse bestimmt, lässt sich aber ziemlich scharf treffen, da die Kübel alle von gleicher Grösse sind, wie sie eben von zwei Mann ohne Mühe getragen werden können. Es ist ganz wesentlich, dass nicht der Baryt in die Melasse geschüttet werde, sondern umgekehrt. Die Masse erscheint nach der Vermischung gelb und sehr schaumig und erstarrt nach wenigen Minuten zu einem Brei von dunkelgrüner Farbe. Die Kübel werden einer nach dem anderen, sowie ihr Inhalt erstarrt ist, in eisenblecherne Gefässe von etwa 3 Fuss Weite und Höhe, nach unten sich ein wenig verjüngend und über 100 an der Zahl, ausgeleert. Jedes Gefäss hat einen falschen durchlöchernten Boden, welcher mit Leinwand überspannt ist; man findet, dass leinene Gewebe dem Baryt weit mehr Widerstand leisten, als alle anderen, und selbst die Kleidung der Arbeiter ist darauf eingerichtet. Unter dem falschen Boden hat jedes Gefäss ein Ablassrohr mit Holzhahn, und Rinnen laufen darunter her, für eine ganze Anzahl von Gefässen gemeinschaftlich. Die breiige Masse wird in diesen Gefässen längere Zeit gelassen, wobei die jetzt von allem krystallisirbaren Zucker befreite Melasse abtropft und nach einem Reservoir abläuft, aus welchem sie in die Gährbottiche kommt, wo man sie ganz in der gewöhnlichen Weise, mit Zusatz von Schwefelsäure, vergähren lässt. Die in den Eisenkästen zurück gebliebene Masse von Zuckerbaryt wird mit Wasser gewaschen, bis dasselbe ganz farblos abläuft. Diese

1) Jahresbericht 1865 p. 490.

2) Jahresbericht 1868 p. 491.

3) G. Lunge, Dingl. Journ. CCII p. 164; Polyt. Centralbl. 1871 p. 1561; Chemic. News 1871 Nr. 627 p. 264.

4) D. Jahresbericht p. 323.

Waschwässer befreien den Zuckerbaryt von allen fremden löslichen Salzen; selbstredend müssen sie auch noch eine gewisse Menge Zucker (unkrystallisbaren) enthalten; es wurde dem Verf. aber nicht klar, ob dieser Antheil von Zucker irgend wie zu gute gemacht wird, und scheint ihm derselbe vielmehr bei der weiteren Bearbeitung verloren zu gehen. Selbstverständlich enthalten diese Waschwässer eine grosse Menge Baryt, den überschüssig zugesetzten Aetzbaryt und dessen Verunreinigungen, namentlich Schwefelbarium, welches von dem beigemengten Schwerspath herrührt. Uebrigens kann man Schwefelbarium auch ganz für sich allein zur Extraktion des Zuckers, statt Aetzbaryt, verwenden; dies verursacht jedoch in der späteren Verarbeitung so viele Schwierigkeiten, dass man trotz der viel grösseren Unkosten beim Aetzbaryt stehen bleibt. Diese baryt- und salzhaltigen Waschwässer werden mit dem schwefelsäurehaltigen Schlempewasser vermischt, wobei sich schwefelsaurer Baryt niederschlägt, welcher in grossen Gruben gesammelt wird, aber zur Zeit der Anwesenheit des Verf. noch keine nützliche Verwendung gefunden hatte. Sämmtlicher Baryt wird auf diese Weise entfernt, theils durch die freie Schwefelsäure, welche sich natürlich dabei sättigt, und theils durch das schwefelsaure Kali, welches in Aetzkali und mithin später in kohlen-saures Kali übergeht. Die von dem schwefelsauren Baryt getrennte Flüssigkeit geht dann in die Potasche-Siederei und wird in später zu beschreibender Weise aufgearbeitet. Der in den Eisenkästen zurück gebliebene ausgewaschene Zuckerbaryt wird in ein anderes Lokal geschafft und in grossen viereckigen eisernen Gefässen, welche oben offen sind, mit Kohlensäure behandelt, wie sie bei der Gährung der Melasse im anstossenden Local in enormen Mengen entwickelt wird. Das Gas strömt unter einem gewissen Druck in die Masse ein, so dass es ein Umrühren derselben bewirkt. Vermuthlich setzt man der breiförmigen Masse auch noch Wasser zu, um die Reaktion sicherer zu machen. Die Kohlensäure verbindet sich nicht nur mit dem Aetzbaryt und dem an Zucker gebundenen Baryt, sondern zersetzt auch den grössten Theil des Schwefelbariums unter Austreibung von Schwefelwasserstoff, welcher frei in die Luft entweicht. Dabei wird nie sämmtliches Schwefelbarium (welches manchmal 25 Proc. der Barytsalze bildet) zersetzt, und es wird sich weiter unten ergeben, in welcher Weise die Flüssigkeit wegen der Anwesenheit desselben behandelt werden muss. Sobald die Kohlensäure hinreichend eingewirkt hat, und das Gemenge wesentlich aus einer Lösung von Zucker und aus präcipitirtem kohlen-sauren Baryt besteht, lässt man es zur Scheidung dieser beiden durch Apparate von folgender Einrichtung gehen: Ein grosses viereckiges, eisernes Gefäss ist durch zwei kreuzförmig zu einander stehende Scheidewände in vier Abtheilungen getheilt. Jede Abtheilung hat am Rande einen in die nächste reichenden Vorsprung, welcher jedoch nur 18 Centim. unter die Oberfläche reicht; dieser Vorsprung hat unten ein Loch, welches durch einen Pflock verschlossen werden kann, jedoch für gewöhnlich offen ist. Das Gemisch von Zuckerlösung und kohlen-saurem Baryt fliesst in die Abtheilung I oben ein (In der Originalabhandlung giebt der Verf. Grundriss und Durchschnitt des Apparates.), und wenn dieselbe voll ist, läuft ihr Inhalt durch den Vorsprung unter dem Rande nach II über. Ein grosser Theil des

kohlensauren Baryts bleibt aber dabei in *I*. Aus *II* läuft wiederum das Gemisch nach *III* über, aber jetzt ist das Ueberlaufende schon viel klarer, weil sich in Nr. *II* noch mehr Barytsalz zu Boden gesetzt hat, und so setzt sich dies nach *IV* fort, aus welchem endlich eine nur sehr wenig trübe Lösung von Zucker abläuft, welche nun durch längeres Stehenlassen in grösseren Gefässen völlig geklärt und dann in später zu beschreibender Weise verarbeitet wird. Der grösste Theil des kohlensauren Baryts findet sich als Schlamm am Boden der vier Abtheilungen und wird nun ausgepresst, damit er von der anhängenden Zuckerlösung getrennt werde. Die Pressen sind liegende, mit horizontal wirkendem Drucke, und bestehen aus einer Anzahl hohler Metallrahmen von 18 Zoll im Quadrat, in welche der Schlamm, in Leinwandtücher eingeschlagen, gebracht wird. Ein Loch im Boden jedes Rahmens gestattet der Zuckerlösung abzufließen. Ein Rahmen nach dem anderen wird vertical eingesetzt, bis die Presse voll ist, und alsdann die Pressung vermittelt einer Schraube ausgeführt, deren Umdrehung durch ein zwei Fuss im Durchmesser haltendes Handrad von Mädchen bewirkt wird. Der Zuckersaft fliesst zur weiteren Verarbeitung ab; der Presskuchen aber wird in einem mechanischen Rührwerke mit Wasser durchgerührt, wiederum ausgepresst, der zweite Presskuchen noch einmal angerührt und ausgepresst, und erst der dritte Presskuchen ist so gut wie reiner kohlensaurer Baryt, welcher nun wieder in das Ofen-departement kommt und nach der früher beschriebenen Weise in kaustischen Baryt verwandelt wird.

Verf. geht nun zu der weiteren Verarbeitung des Zuckersaftes über, welcher theilweise aus den Klärgefässen und theilweise von den Pressen kommt. Derselbe enthält, wie schon oben erwähnt, immer etwas Schwefelbarium, obwohl er ganz frei von kohlensaurem Baryt und Aetzbaryt ist, welche ohnehin bei der folgenden Behandlung gleichfalls mit entfernt werden würden. Das beste Verfahren, den Baryt vollständig zu entfernen, ohne wieder schädliche Salze in den Saft zu bringen, wurde erst nach längeren Versuchen gefunden und besteht in Folgendem: Man versetzt den Saft mit einer Lösung von Zinkvitriol in möglichst kleinem Ueberschusse, wobei derselbe sich mit dem Schwefelbarium in schwefelsauren Baryt und Schwefelzink umsetzt, welche beide als unlösliche Produkte leicht zu entfernen sind. Dann setzt man ein wenig schwefelsaure Thonerde zu, wodurch alles Zink als ein unlösliches Doppelsalz niederfallen soll. Der von dem Niederschlage durch Absetzen getrennte Saft ist nun von allen schädlichen Beimischungen gereinigt und zum Versieden fertig, welches ganz in der in den Zuckerfabriken gebräuchlichen Weise geschieht, wobei drei sehr grosse Vacuumpfannen und sechs Centrifugen verwendet werden. Es werden dabei sechs verschiedene Produkte gewonnen, welche sämmtlich brauchbar sind, und das erste davon ist so rein, dass es ohne Raffination zum Genusse gebraucht wird.

K. Stammer<sup>1)</sup> veröffentlicht eine Abhandlung über Farbenbestimmung in ihrer Anwendung auf Zuckerfabrikation. Wird

1) K. Stammer, Zeitschrift des Vereins für Zuck-Dingl. Journ. CCII p. 192; Polyt. Centr. 1871 u. 1876

Allgemeinen der Farbe der Produkte der Zuckerfabrikation ihrer Zusammensetzung gegenüber nur eine untergeordnete Wichtigkeit zugesprochen, so sind doch Farbenvergleiche und Farbenschätzungen so häufig und so nothwendig, dass man sie wol nur deshalb noch nicht durch Farbenmessungen ersetzt hat, weil es bisher an einem allgemein annehmbaren Mittel hierzu fehlte. Ein grosser Theil der eigentlichen Reinigungsarbeit in der Zuckerfabrikation lässt sich auf die Umwandlung eines dunkelgefärbten in ein mehr oder weniger farbloses Produkt zurückführen oder ist wenigstens von dieser Umwandlung unzertrennlich; ausserdem beruht unser Urtheil über den verhältnissmässigen Werth der Arbeit in gewissen Fabrikationsstadien auf dem Vergleich der Farbe, und für die Werthschätzung der Knochenkohle ist noch immer ihre Entfärbungskraft entscheidend — kurz die Umstände, welche seit Jahren die Bemühungen nach Auffindung eines praktischen Farbenmessungsinstrumentes veranlassten, haben an Gewicht eher gewonnen, als verloren, trotzdem man beim Handel mit Zucker der Farbe kein entscheidendes Gewicht mehr beilegt. Besonders bei der Beurtheilung der Gesamtarbeit bis zur Füllmasse, oder auch der Filtration allein bildet die Feststellung der Farbe entweder des Endproduktes allein, oder die gleichzeitige der unfiltrirten und filtrirten Säfte ein sehr wesentliches Moment. Das von dem Verf. vor einer Reihe von Jahren empfohlene Chromoskop<sup>1)</sup> erfüllte den beabsichtigten Zweck in zufriedenstellender Weise und ist von den Chemikern vieler Zuckerfabriken mit Erfolg benutzt worden. Wenn die Bestimmungen mit demselben der äussersten Schärfe entbehrten, welche man gewohnt ist, von den Angaben des Polarisationsinstrumentes zu erwarten, so war doch die Genauigkeit für die zu erzielenden praktischen Zwecke unzweifelhaft vollkommen genügend. Trotz der guten Eigenschaften des Chromoskopes war Verf. doch bemüht, dasselbe durch ein brauchbareres Instrument zu ersetzen, indem sich im Laufe der Zeit einige Uebelstände herausstellten, welche die allgemeinere Anwendung des nützlichen Apparates behinderten. Das neue Instrument, dem Verf. den Namen „Farbenmaass“ beigelegt hat, unterscheidet sich erheblich von dem alten Chromoskope; die horizontale Beobachtungsröhre ist durch eine verticale, die somit einerseits offen bleiben konnte, ersetzt. Damit war allerdings die Anwendung einer Normalfarbelösung von vornherein ausgeschlossen; als Vergleichsobject hat Verf. ein gefärbtes Glas gewählt, welches allen praktischen Anforderungen entspricht, wie durch zahlreiche Versuche festgestellt ist. Es ist so zunächst gelungen, das Farbemaass zu etwa der Hälfte des früheren Preises herzustellen und demselben die allgemeinere Anwendbarkeit zu sichern. Ohne hier die Art näher zu beschreiben, wie die Schwierigkeit überwunden wurde, welche die Konstruktion eines Instrumentes bot, das die Farben von so sehr verschiedenen gefärbten Produkten, von der hellsten Deckkläre bis zur dunkelsten Melasse nicht nur zu vergleichen, sondern durch bestimmte Zahlen festzustellen, dienen sollte, will Verf. nur erwähnen, dass die Wahl des geeigneten Glases,

1) Vergl. Jahresbericht 1861 p. 417; 1862 p. 435; 1863 p. 456; 1867 p. 452.

als Vergleichsfarbe, anfangs fast unausführbar erschien. Es soll dieselbe nicht allein in ihrer eigentlichen Färbung derjenigen der meisten Fabrikprodukte genau entsprechen, um bei den nicht in allzu abnormer Weise davon abweichenden wenigstens einen genügenden Vergleich zuzulassen, sondern sie muss dabei auch von derjenigen Dunkelheit sein, bei welcher die Vergleichung am sichersten geschehen kann, und mit welcher sowol die hellsten, wie die dunkelsten Produkte gemessen werden können. Es ist ferner selbstverständlich, dass auch die Gläser für alle Instrumente genau gleiche Farbe haben müssen. Dass diese Bedingungen erfüllt sind, wird die Benutzung des Instrumentes zeigen; ein hinreichender Vorrath sorgfältigst ausgewählten Glases steht Verf. zur Verfügung, aus welchem jedes Instrument vier Farbegläser erhält. Je zwei derselben bilden zusammen die mit 100 bezeichnete Normalfarbe, während man für besonders helle Flüssigkeiten ein einzelnes, für dunklere drei oder vier Gläser anwenden kann, die dann die Farben 50, 150 und 200 darstellen. Dabei ist die Einrichtung des Instrumentes eine solche, dass es sich auf's leichteste auseinandernehmen und reinigen lässt, ja es genügt für regelmässige Anwendung einfaches Ausspülen mit Wasser oder mit der betreffenden Flüssigkeit. Jede Messung ist in kürzester Zeit beendet, die Handhabung, wie Verf. nach vielfacher Erfahrung versichern kann, eine äusserst praktische, rasche und einfache. Die Rechnung, durch eine der Gebrauchsanweisung beigegebene Tabelle abgekürzt, kann nach Belieben für eine bestimmte Dichte oder für einen bestimmten Zuckergehalt ausgeführt und die die Farbe ausdrückende Zahl für diese angegeben werden. Gegenüber den anderweiten bisher in Vorschlag, aber für Zuckerfabriken nur in sehr beschränkte Anwendung gekommenen Farbenmessungsinstrumenten beabsichtigt er nicht, die Einzelheiten zu bezeichnen, die bei dem seinigen „neu und eigenthümlich“, und die, welche anderen entlehnt sind, aber er kann die Ansicht nicht verhehlen, dass nur das seinige eine allgemeinere Anwendung für alle vorkommenden Bedürfnisse der Fabrikpraxis, so wie einen Vergleich der Angaben der verschiedenen Instrumente unter sich gestattet. Die übrigen Instrumente konnten entweder nur zur Bestimmung der Entfärbungskraft der Knochenkohle, oder zu einer beschränkten Anzahl von Farben-Vergleichen, ohne sichere Constanz des Vergleichsmaasses dienen, ausserdem untersagt deren Preis jede grössere Verbreitung, welcher auch die Art der Beobachtung überhaupt entgegensteht. Es gilt dies ganz besonders von dem Dubosq'schen Instrumente, wie es von Commerson beschrieben worden ist. Nach der Meinung Einiger sollen sich grüne oder graugrüne Farben leichter und sicherer vergleichen lassen als gelbe. Verf. hat dies bei zahlreichen Beobachtungen und Vergleichen nicht bestätigt gefunden. (Den Verkauf seines Farbenmaasses hat Verf. E. Steinkrauss in Berlin [Charlottenstrasse 4] übergeben.)



c) *Saccharimetrie und andere Zuckerarten.*

Ueber den Einfluss der Temperatur auf das molekulare Drehungsvermögen einer circular polarisirenden Substanz stellte C. Tuchschnid<sup>1)</sup> Untersuchungen an. Dieselben ergaben: 1. Das molekulare Drehungsvermögen einer Zuckerlösung ist von der Temperatur unabhängig. 2. Nach den Versuchen von Clerget zeigte eine Lösung von 16,35 Grm. reinen Zuckers zu 100 Kubikcent., die am Soleil'schen Saccharimeter eine Rechtsdrehung von  $100^{\circ}$  hervorbringt, nach der Inversion, wenn die Beobachtung bei  $0^{\circ}$  gemacht wurde, eine Drehung von  $44^{\circ}$  nach links, so dass also durch die Inversion eine Drehungsverminderung von  $144^{\circ}$  stattgefunden hat. Für eine Temperaturerhöhung von je  $1^{\circ}$  wird die Linksablenkung der Lösung um 0,5 Theilstriehe kleiner. Der Verf. hat diese Versuche wiederholt und gefunden, dass die genannte Lösung nach der Inversion eine Linksablenkung von  $44,16035^{\circ}$  der Soleil'schen Scala zeigt, und dass bei einer Temperaturerhöhung um je  $1^{\circ}$  diese um 0,50578 abnimmt; es ist somit die Drehungsverminderung, die durch die Inversion erfolgte, bei  $t^{\circ} = 144,16035 - 0,50578 t$ . Hiernach lässt sich der Procentgehalt einer Rohrzuckerlösung, sowie auch in einer Zuckerlösung der Invertzucker bestimmen, wofür der Verf. Formeln giebt. 3. Bei der alkoholischen Kampherlösung zeigte sich zwischen  $10$  und  $40^{\circ}$  eine kaum merkliche Drehungsverschiedenheit, so dass das Drehungsvermögen des Kamphers als von der Temperatur unabhängig betrachtet werden kann. 4. Die Drehung der Weinsäurelösung nimmt mit dem Wachsen der Temperatur zu, und zwar für niedrigere Temperaturen bis zu  $27,8^{\circ}$  rasch, von diesem Punkte an aber langsamer. Das Gesetz würde sich nur durch eine sehr complicirte Formel ausdrücken lassen.

R. Weber<sup>2)</sup> (in Berlin) hielt einen höchst lehrreichen Vortrag über die Einrichtung der Zucker-Polarimeter und über optische Zuckerbestimmung<sup>3)</sup>.

G. Rumpf und G. Heinzerling<sup>4)</sup> bringen Notizen über die Bestimmung von Traubenzucker neben Dextrin. Wenn Traubenzucker neben Dextrin durch directes Titiren mittelst Fehling'scher Lösung bestimmt wird, so ist festzustellen, welchen Einfluss die Gegenwart des letzteren übt. Die Verff. haben die hier in Betracht kommenden Umstände einer näheren Untersuchung unterworfen. Es zeigte sich, dass siedendes Wasser allein keinen Einfluss auf Dextrin ausübt; ferner dass Natronlauge auch bei längerem Erhitzen eine Aenderung des Dextrins bezüglich seines Verhaltens zur Kupferlösung nicht bewirkt. Kupfervitriol wird

1) C. Tuchschnid, Journ. für prakt. Chemie II p. 235; Monit. scientif. 1871 p. 707; Chem. Centr. 1871 p. 768.

2) R. Weber, Verhandl. des Vereins zur Beförderung des Gewerbflusses 1870 p. 40, 47 und 54; Dingl. Journ. CC p. 155; Polyt. Centr. 1871 p. 76.

3) Vergl. Jahresbericht 1869 p. 399.

4) G. Rumpf und G. Heinzerling, Zeitschrift für analyt. Chemie 1871 p. 446.

zwar, wie schon Gerhardt angegeben, durch Erhitzen mit einer Dextrinlösung über  $85^{\circ}\text{C}$ . theilweise reducirt, doch hat sich aus den Beobachtungen der Verf. ergeben, dass diese Reduktion wol nur die Folge einer Beimengung von etwas Zucker ist. Dagegen wird durch Kochen mit weinsauren Alkalien etwas Dextrin in Zucker umgewandelt. Es geht hieraus hervor, dass die Fehling'sche Lösung vermöge ihres Gehaltes an weinsaurem Alkali auf die Dextrinlösung beim Kochen einwirkt, dass also eine Bestimmung von Zucker neben Dextrin mittelst Fehling'scher Lösung nicht genau ist. Der Fehler ist um so grösser, je länger man die Probe kocht. Setzt man das Kochen nur wenige Minuten fort, so ist der Fehler so gering, dass er vernachlässigt werden kann.

C. Haugthon Gill<sup>1)</sup> berichtet über die Prüfung glykosehaltiger Zucker. Verf. hat gefunden, dass das Rotationsvermögen des reinen Invertzuckers durch basisch essigsaures Blei verringert, ja, bei genügendem Zusatze von Bleiessig, selbst umgekehrt wird. Diese Veränderung betrifft aber bloß die Levulose und nicht die Dextrose und ist nicht permanent; denn durch Entfernen des Bleies oder Ansäuern der Lösung wird die ursprüngliche Drehung wieder hergestellt. Bedient man sich nun des Bleiessigs zur Klärung von Syrupen, welche Invertzucker enthalten, so ergiebt die optische Bestimmung ein falsches Resultat, wenn man nicht vorher das Blei entfernt. Verf. bedient sich dazu einer starken Lösung von schwefliger Säure, welche zugleich die Flüssigkeit bleicht und den Rohrzucker in der Kälte selbst bei 24stündiger Einwirkung nicht invertirt; auch die schlechtesten Syrupe geben dabei Flüssigkeiten von strohgelber Farbe und lassen sich dann noch invertiren, ohne dunkler zu werden, während sie sich nach dem gewöhnlichen Verfahren häufig zu roth färben, um sich noch optisch untersuchen zu lassen. — Bei der Bestimmung des Zuckers mit Fehling'scher Lösung entsteht durch den Bleiessig wieder ein Fehler, weil durch ihn das Kupfer reducirt wird. Die schweflige Säure übt aber keinen anderen Einfluss hierauf aus, als dass sie das Absitzen des Oxyduls erleichtert. Bei der Analyse von Syrupen oder geringen Zuckern verfährt nun Verf. in folgender Weise. Es wird doppelt so viel Substanz als gewöhnlich abgewogen, die Lösung mit überschüssigem Bleiessig behandelt, auf 100 Kubikcent. gebracht, vom Filtrate 50 Kubikcentim. mit Lösung von schwefliger Säure auf 100 Kubikcent. aufgefüllt und das Filtrat untersucht; die Lösung hat dann den gewöhnlichen Concentrationsgrad.

E. M. Raoult<sup>2)</sup> hat gefunden, dass Rohrzucker unter der Einwirkung des Lichtes zum Theil in Traubenzucker übergeht.

C. Krötke<sup>3)</sup> (in Berlin) schildert die Fabrikation von Stärke-

1) C. Haugthon Gill, *Chemic. News* 1871 Nr. 591 p. 139; *Chem. Centr.* 1871 p. 327; *Zeitschrift für analyt. Chemie* 1871 p. 490.

2) E. M. Raoult, *Compt. rend. LXXIII* p. 1049; *Chem. Centralbl.* 1871 p. 757.

3) C. Krötke, *Vierteljahrsschrift für techn. Chemie* 1870 p. 449; *Kurhess. Gewerbeblätter* 1871 Nr. 20 und 21 p. 80; *Dingl. Journ. CC* p. 139; *Polyt. Centr.* 1870 p. 1689; *Polyt. Notizbl.* 1871 p. 81; *Chem. Centralbl.* 1871 p. 183; *Jahrb. für Pharm.* 1871 p. 239.

syrup und Stärkezucker. Die Stärkesyrupfabrikation wird noch heute nach dem alten und neuen Verfahren betrieben, also in kupfernen Kesseln über offenem Feuer und in grossen hölzernen Bottichen durch Dampf. Zur Umwandlung der Kartoffelstärke in Syrup werden bei offener Feuerung  $2\frac{1}{2}$  Stunden, beim Dampfbetriebe  $1\frac{1}{2}$  bis  $2\frac{1}{2}$  Stunden gebraucht, je nachdem mit oder ohne Dampfspannung gekocht wird. Durch des Verf.'s Verfahren, einen Zusatz von Salpetersäure zur Schwefelsäure zu nehmen, ist es gelungen, die Stärke in der halben Zeit, als bei dem gewöhnlichen Zusatz von Schwefelsäure, gar zu kochen. Wenn also die Stärke bei Dampfkocherei mit Spannung in  $1\frac{1}{2}$  Stunden nach der bekannten Jodprobe gar wurde, so würde sie durch den Zusatz von Salpetersäure in  $\frac{3}{4}$  Stunde gut werden. Bei Trauben- oder Kistenzucker ist die Ersparnis an Zeit und an Feuerung nach des Verf.'s Systeme noch vortheilhafter; denn der Zucker erforderte 4 bis 6 Stunden Kochzeit, jetzt dagegen nur 2 bis 3 Stunden, je nachdem Kisten- oder Couleurzucker bereitet werden soll. Mit dem Zusatze der Salpetersäure wird folgendermaassen verfahren: Angenommen, es sollen 30 Centner frische, nasse Stärke zu Syrup verkocht werden, so wird Alles wie bisher behandelt; es werden aber, sobald die Schwefelsäure abgewogen worden, pro Pfund 4 Loth concentrirte Salpetersäure dazu gebracht. Gewöhnlich wird beim Syrupkochen 1 Pfund Schwefelsäure pro Centner nasse Stärke genommen; es würden sonach bei 30 Centnern Stärke 30 Pfund Schwefelsäure verwendet, und dazu 4 Pfund Salpetersäure gesetzt werden. Wenn die Schwefelsäure gebraucht werden soll, wird sie abgewogen, ebenso die Salpetersäure; es wird dann letztere zur Schwefelsäure gegossen, und die Mischung darauf sogleich in den Stärkekochkessel oder das Kochfass gegeben. Hat man bisher 2 Stunden lang gekocht, um der Stärke die Syrupagare zu geben, so muss man jetzt schon nach  $\frac{3}{4}$  Stunde die Jodprobe vornehmen. Ist die Stärke noch nicht gar, so probirt man nach 5 bis 15 Minuten wieder; nach einer Stunde Kochzeit ist die Umwandlung der Stärke in Syrup gewiss erfolgt. Es kann dies nun nicht in allen Fabriken als Norm betrachtet werden; denn in einigen Fabriken wird weniger Schwefelsäure angewendet und folglich länger, bis 3 Stunden, gekocht; das Verhältniss bleibt sich aber insofern gleich, als in Folge des Zusatzes von Salpetersäure (pro Pfund Schwefelsäure 4 Loth) doch immer nur die halbe Kochzeit gegen die bisher gewöhnliche nöthig ist. Alle anderen Zusätze, als Kohle und Soda, bleiben dieselben; nur wird etwas mehr Schlammkreide genommen. Die Wichtigkeit der Jodprobe für die Syrupfabrikation hebt der Verf. besonders hervor. Man muss nämlich das Kochen der Masse fortsetzen, bis eine Probe derselben mit Jodtinctur nicht mehr violett oder röthlich wird, sondern die Rum- oder Jodfarbe zeigt, dann aber mit dem Kochen aufhören. Wenn man das Kochen der Stärke schon dann unterbricht, wenn die Probe noch violett ist, so geht der Syrup in Gährung über; kocht man aber, nachdem mit Jod die Rumfarbe eingetreten ist, noch 10 bis 15 Minuten länger, so krystallisirt er. In beiden Fällen erhält man dann Syrupe, welche schwer verkäuflich sind.

Um dem Syrup eine helle Farbe zu geben, verwendet man nach dem Verf. in neuerer Zeit ausser der Knochenkohle auch schweflige Säure; diese

Säure trägt auch dazu bei, die Gährung zu verhindern, falls der Syrup nicht vollkommen gar gekocht wurde. Die Verwendung derselben geschieht auf folgende Weise: Nachdem abgestumpft oder die Schwefelsäure durch Söhlkammkreide neutralisirt worden und die nöthige Knochenkohle zugesetzt ist, werden, wenn 80 Centner nasse Stärke gekocht wurden, 15 Pfund schweflige Säure (von der Stärke, dass sie an der Syrupswage  $8\frac{1}{2}$  bis  $4^0$  zeigt) zu der Masse in dem Neutralisirbottich unter Umrühren gegossen; es wird sonach pro Centner frische Stärke  $\frac{1}{2}$  Pfund dieser Säure genommen. Um nachher den Anflug von Säure aus der Masse zu beseitigen, setzt man pro Pfund Säure 2 Loth, also auf 15 Pfund Säure 1 Pfund krystallisirte Soda zu, welche vorher in  $\frac{1}{2}$  Quart heissem Wasser aufgelöst wurde.

Verf. giebt ferner folgende Beschreibung der Fabrikation des sogenannten Kisten- oder Blocksuckers (Traubenzucker in Kisten), indem er bemerkt, dass dieselbe in den letzten Jahren sehr an Ausdehnung gewonnen habe, so dass es jetzt Fabriken gebe, welche ausser dem Syrup jährlich 10,000 Centner und mehr Kistenzucker darstellen. Wenn 80 Centner feuchte Stärke zu Kistenzucker verkocht werden sollen, so wird, wie beim Syrupkochen, dasselbe Quantum Wasser zum Auflösen der Stärke genommen; ebenso kommt dieselbe Portion Wasser in das Kochfass. Statt dass beim Syrupkochen pro Centner Stärke nur 1 Pfd. Schwefelsäure genommen wurde, werden hier  $1\frac{1}{2}$  Pfd. Schwefelsäure und 6 Loth Salpetersäure zugesetzt; wurden also 80 Centner Stärke zum Verkochen bestimmt, so gehören dazu 45 Pfund Schwefelsäure und 6 Pfund Salpetersäure. Das Kochen der Stärke dauerte früher, ohne den Zusatz von Salpetersäure, gewöhnlich 4 Stunden, jetzt aber nur  $1\frac{1}{2}$  bis 2 Stunden. Nachdem die Stärke  $\frac{3}{4}$  Stunde lang gekocht hat, schreitet man zu der beschriebenen Jodprobe, und zeigt sich die Syrupsgare, so wird gerade noch einmal so lange gekocht. Wenn die Syrupsgare sich also schon nach  $\frac{3}{4}$  Stunde zeigt, so würde man noch  $\frac{3}{4}$  Stunde, also im Ganzen  $1\frac{1}{2}$  Stunden zu kochen haben. Die Erfahrung hat gelehrt, dass nach diesem Verfahren ein vorzüglicher Kistenzucker erzielt wird. Nachdem der Dampf abgesperrt und das Kochen unterbrochen worden, werden in das Kochfass 15 Pfund Knochenkohle, pulverisirtes Beinschwarz, gestreut, dann lässt man noch 5 Minuten lang aufkochen und darauf die zu Zucker gekochte Stärke in den Absetzbottich laufen, um mit kohlensaurem Kalk zu neutralisiren. So wie die Neutralisation beendet ist, werden noch 80 Pfund Beinschwarz unter fortwährendem Umrühren in die Masse gestreut. Ist dies geschehen, so werden, wie beim Syrup, 15 Pfund schweflige Säure und 1 Pfund krystallisirte Soda zugesetzt; es bleibt dann das Ganze 6—8 Stunden ruhig stehen, um sich klar abzusetzen.

Hierauf wird die klare Flüssigkeit zum Abdampfen in den Vacuumapparat gebracht. Zwar kann man auch in Gefässen mit kupfernen Dampfspiralen eindampfen; der Zucker wird aber nicht so schön weiss, als wenn er im Vacuum eingedampft wurde. Die Flüssigkeit wird nun nach der Syrupswage, dem Ariometer, bis auf  $86^0$  B. eingedampft; zwar wird er bei  $85^0$  auch fest und hart; es wird aber jetzt sehr darauf gesehen, dass der Zucker 36 bis  $36\frac{1}{2}^0$  wiegt; die Käufer schmelzen nämlich den Zucker, wägen ihn selbst

mit der Zuckerwage, und stellen es zur Bedingung, dass die Waare hoch eingedampft werde. Sobald der Zucker die nöthigen Grade, also  $36—36\frac{1}{2}^{\circ}$ , wiegt, wird er filtrirt, und von dem Filter kauft er in den Lager- oder Abkühlbottich. Die Filter werden am besten auf folgende Weise hergestellt: Man nimmt ein Fass von Fichtenholz mit Stäben, welche  $1\frac{1}{4}$  Zoll stark sind; es muss 3 Fuss Höhe haben, oben 2 Fuss und unten 20 Zoll weit sein. In dieses Fass wird ein Korb von geschälten Weidenruthen eingefügt; dieser Korb muss genau in das Fass passen. Auf dem Boden des Fasses sind zwei Leisten von 1 Zoll Stärke angenagelt, so dass zwischen dem Korb und dem Boden ein Raum bleibt, damit der Zucker gut ablaufen kann. In den Korb kommt ein Beutel von Nesselzeug (einem glatten baumwollenen Zeug); hierdurch wird nun der Zucker filtrirt; er läuft glänzend klar in den Lagerbottich. In dem Beutel bleibt der Gyps, welcher sich beim Neutralisiren gebildet hat, zurück. Dieser Gyps enthält noch viel Süsse; er wird daher durch Wasser ausgesüsst oder ausgepresst; die dadurch gewonnene Flüssigkeit kommt in den Neutralisationsbottich, um sich mit dem nächsten Kochen zu klären. Das Krystallisiren des Zuckers dauert 3 bis 4 Tage; um es aber zu beschleunigen, nimmt man etwas Farinzucker und rührt solchen mit dem Zucker in dem Lagerbottich zusammen. In diesem Falle muss aber die Flüssigkeit im Lagerbottich bis auf  $25$  bis  $30^{\circ}$  R. abgekühlt sein, weil der zugesetzte Zucker sonst schmelzen würde. Man rührt nun den Zucker alle 2 Stunden durch einander; dadurch werden die sich bildenden Krystalle zusammen gebracht und hängen sich fest an einander. Schon am zweiten Tage nach dem Zusatze des Farins ist der Zucker so weit, dass er in die Kisten gefüllt werden kann; er hat dann die Dicke des Honigs, der Krystalle gebildet hat, aber noch so flüssig ist, dass er gegossen werden kann. Der Zucker wird in Kisten von Fichten- oder Pappelholz gegossen; diese sind 30 bis 32 Zoll lang und 10 Zoll im Quadrat; die dazu verwendeten Breter sind nur  $\frac{1}{4}$  bis  $\frac{3}{8}$  Zoll stark. Die Breter zu den Kisten werden einfach mit Drahtnägeln zusammen genagelt; sollte sich eine nicht dichte Fuge finden, durch welche der Zucker heraus dringen könnte, so wird ein Stückchen Schreibpapier eingeklebt. Der in die Kisten gefüllte Zucker ist schon am anderen Tage hart; die Deckel werden dann aufgenagelt, und der Zucker kann darauf versandt werden oder auf Lager kommen. Seine Verwendung findet dieser Zucker in den Bierbrauereien, zur Weinfabrikation, Destillation und bei den Bonbons-Fabrikanten. Der Preis des Zuckers ist immer  $\frac{1}{3}$  bis  $\frac{1}{2}$  Thlr. pro Centner höher als der Syrupspreis; er kostet dagegen nicht mehr, als der Syrup, und bietet das Angenehme dar, dass nie Verluste vorkommen, und dass er bei richtiger Fabrikation auch nie dem Verderben ausgesetzt ist.

Schliesslich bemerkt der Verf. noch Folgendes über die bei der Fabrikation des Stärkesyrups und Stärkezuckers angewendeten Apparate: Im Jahre 1848 wurden alle Stärkekochfässer so gebaut, dass mit Dampfspannung gekocht werden konnte; diese Kochfässer ertrugen eine grosse Spannung und hatten, wie ein Dampfkessel, Sicherheitsventil, Manometer und Luftventil. Solche Fässer existiren noch in alten Fabriken, werden aber bei neuen Anlagen nicht mehr angewendet, weil es trotz aller Vorsicht vorkam, dass zu-

weilen ein Boden heraus geprenzt wurde. Zwar kann man mit dem Kochen früher fertig werden, es zeigt sich aber dann die Schattenseite, dass die gekochte Stärke äusserst dünnflüssig geworden ist. Der Dampf strömt nämlich in diesen alten Fässern direct in die Masse, und dadurch, dass die Dämpfe sich condensiren, wird solche sehr verdünnt, so dass die Flüssigkeit nur 14 bis 15° an dem Aräometer zeigt.

In den neuen Kochfässern dagegen liegt eine kupferne Spirale. Hier geht der Dampf also durch die Spirale, bringt die Masse zum Kochen und fliesst als condensirtes Wasser ab. Die Flüssigkeit erhält auf diese Weise 19 bis 20° nach der Syrupswage; man erspart dadurch an Brennmaterial, weil man 5° weniger abzdampfen hat. Das ganze Arbeiten mit diesem Fasse ist einfacher und nicht gefährlich; Verf. giebt daher im Nachstehenden die genaue Beschreibung zur Anlage eines solchen Kochfasses. Die Stäbe werden von Fichtenholz, 2 1/2 Zoll stark, genommen. Das Fass wird, um täglich zweimal 30 Centner nasse Stärke zu verkochen, 8 Fuss hoch gemacht. Es hat unten 5 Fuss 6 Zoll und oben 5 Fuss Durchmesser; es ist oben offen, erhält einen Deckel zum Auflegen und einen Brütenfang. Der Deckel besteht aus 5 bis 6 Theilen, weil er sonst zu schwer sein würde; der Brütenfang steht auf dem sechsten Theile fest, und dieser Theil ist auf den Kochfasse befestigt. Der Brütenfang wird viereckig aus 3/4 Zoll starken fichtenen Brettern hergestellt, hat eine lichte Weite von 10 Zoll und ist so hoch, dass er über das Dach der Fabrik reicht, um den Brüten in die Luft zu führen. Das Kochfass wird auf ein starkes Gerüst so hoch gestellt, dass die gekochte Stärke durch die Hähne, welche dicht über dem Boden angebracht sind, in die Neutralisirbottiche ablaufen kann. Die kupferne Spirale hat 5 bis 6 Windungen und darf nur einen Durchmesser von 4 Fuss 6 Zoll haben, damit sie bequem in das Kochfass gebracht werden kann. Die Kupferrohre, welche zur Schlange genommen werden, haben einen Durchmesser von 2 1/2 Zoll, und die Ringe werden durch messingene Klammern miteinander verbunden. Alle Schrauben und Muttern müssen aus Messing oder Kupfer hergestellt werden, weil Eisen von den säurehaltigen Massen aufgelöst wird. Die Schlange kommt horizontal auf den Boden des Kochfasses zu liegen; der Dampf wird durch ein Rohr, welches im Fasse selbst angebracht wird, der Schlange zugeführt. Der verbrauchte Dampf, das condensirte Wasser geht seitlich durch ein 3/4 Zoll starkes Rohr, welches mit der Kupferschlange in Verbindung steht, durch das Holz des Kochfasses und wird nach dem Dampfkessel-Speiseapparat geführt. Statt der kupfernen Vacuum-Apparate werden in neuerer Zeit zum Abdampfen die sogenannten Robert'schen Apparate angewendet; diese sind von starkem (wahrscheinlich verzinnem, d. Red.) Eisenblech und kaum halb so theuer; sie erfüllen vollkommen den Zweck und haben sich in der Praxis bewährt.

V. Griessmayer<sup>1)</sup> untersuchte den Fruchtsyrup der Firma C. Haas Söhne in Mannheim. Die vorgenannte Firma bringt seit einiger

1) V. Griessmayer, Bierbrauer 1871 Nr. 7 p. 96; Polyt. Centralbl. 1871 p. 1122; Polyt. Notizbl. 1871 p. 316.

Zeit für zymotechnische und verwandte Zwecke unter der Bezeichnung Frucht- oder Weizensyrup ein zuckerhaltiges Produkt in den Handel, welches sich unter den ausübenden Brauern täglich mehr Interessenten erwirbt, wesshalb der Verf. vom Gesichtspunkte des Zymotechnikers aus dasselbe einer chemischen Untersuchung unterworfen hat.

Der in Rede stehende Fruchtsyrup stellt ein vollkommen wasserhelles Liquidum von Honigconsistenz und stark, aber rein süßem Geschmack dar. Das spezifische Gewicht dieses Fruchtsyrups beträgt 1,4071, was nach Balling's Tabelle 79 Procent Extraktbestandtheilen entspricht, die directe Bestimmung ergab 79,2 Procent. Nach der chemischen Analyse des Fruchtsyrups, welche in unserer Quelle beschrieben ist, hat derselbe folgende procentische Zusammensetzung:

Zucker . . . . .	56,0
Dextrin . . . . .	22,40
Unorganische Bestandtheile mit 0,061 Phosphorsäure	0,53
Proteinoide . . . . .	0,02
Wasser . . . . .	20,80
	—
	99,75

Der Fruchtsyrup kann hiernach als eine verhältnissmässig sehr reine Mischung von Zucker und Dextrin bezeichnet werden, denn in der That zeichnet der äusserst geringe Gehalt desselben sowohl an unorganischen Bestandtheilen als an Proteinoiden ihn sehr vortheilhaft vor seinen gewöhnlichen Concurrenten aus; findet man doch in seinem nächsten Mitbewerber, dem käuflichen Traubenzucker, nicht selten eine bis zu 7 Procent und mehr betragende Einmischung fremdartiger Bestandtheile. Der Fruchtsyrup mit ca. 80 Proc. Trockenextrakt kostet per Zollcentner 12 $\frac{3}{4}$  Gulden. Rechnet man nun den Scheffel Malz, welcher im Mittel 140 Pfund. Würzetrockenextrakt liefert, zu 17 Gulden, so gelangt man zu dem Resultat, dass 100 Pfund Trockenextrakt als Fruchtsyrup 15,9 Gulden kosten, dass dagegen das Malz zu 100 Pfund trockenem Würzeextrakt nur 12,1 Gulden kostet. Man muss indess in Anschlag bringen, dass die Herstellung des Extraktes aus dem Malze einen nicht unbeträchtlichen Kostenaufwand verlangt, während der Fruchtsyrup so zu sagen fertig gemischt durch den Handel bezogen wird, und der Verf. hält die Benutzung des Syrups statt Malz für vortheilhaft. Da in dem Syrup der Zucker das Dextrin der Menge nach weit überwiegt, so wird ein Zusatz desselben besonders bei verhältnissmässig sehr dextrinreichen Würzen, wie z. B. der nach dem Satzverfahren dargestellten, die sich hierin nach Gschwändler's Versuchen besonders auszeichnet, indicirt erscheinen. Im Allgemeinen wird der Zusatz von Fruchtsyrup das fertige Bier weniger machen. Vergleicht man den Syrup noch mit dem ihm vorzüglich den Rang streitig machenden Traubenzucker, wie sie als Handelswaare angetroffen werden, und von denen Gschwändler<sup>1)</sup> in neuerer Zeit fünf verschiedene Sorten untersuchte, indem man die Extreme in den Gehalten an

1) Jahresbericht 1870 p. 405.

den einzelnen näheren Gemengtheilen bei jenen fünf Proben dem Resultate der gegenwärtigen Analyse gegenüber stellt, so gewinnt man folgenden Ueberblick:

	Traubensucker 5 Proben.		Haas'scher Fruchtsyrup.
	<i>Maximum.</i>	<i>Minimum.</i>	
Zucker . . . . .	75,8	62,2	56,0
Dextrin . . . . .	17,4	8,8	22,4
Wasser . . . . .	24,7	11,5	20,8
Fremde Bestandtheile	7,1	2,1	0,6

und es fällt dieser Vergleich hinsichtlich der Tauglichkeit zu Brauswecken entschieden zu Gunsten des Fruchtsyrups aus, indem dessen Dextringehalt noch wesentlich grösser ist, als bei derjenigen der untersuchten Traubenzuckerproben, die unter allen das meiste Dextrin enthielt. Der Verf. bemerkt übrigens noch ausdrücklich, dass das untersuchte Produkt kein Glycerin enthielt.

#### d) Knochenkohle.

K. Stammer<sup>1)</sup> hat seine Arbeiten über die Knochenkohle<sup>2)</sup> fortgesetzt, welche das Verhalten der Salzsäure zur Betriebsknochenkohle zum Gegenstand hatten und einige Thatsachen ans Licht stellten, die zwar zum Theil nicht oder mangelhaft erklärlich blieben, aber doch für das Verständniss der Erscheinungen bei der Wiederbelebung von einigem Gewicht sein dürften. Angeregt durch jene Besprechung sind bald darauf von G u n d e r m a n n Untersuchungen veröffentlicht worden, welche zwar eine von der des Verf.'s etwas abweichende Ansicht über einige der vom Verf. dargelegten Beobachtungen begründen sollten, im Wesentlichen aber die Thatsachen unverändert bestehen liessen. Das Ergebniss vieler Versuche bestand bekanntlich übereinstimmend darin, dass der Kalkgehalt (wie er durch die Bestimmung der Kohlensäure gefunden wird) in geringerer Menge durch die Behandlung mit Salzsäure abnimmt, als die Rechnung verlangt, dass eine der berechneten ziemlich entsprechende Kalkmenge in der Chlorcalciumlösung und den Waschwassern gefunden wird, dass aber die Menge der gelösten Phosphorsäure, wenn überhaupt bestimmbar, bei jenen Versuchen so klein blieb, dass sie ohne jeden Einfluss auf das Resultat war. Der scheinbare Widerspruch in diesen Ergebnissen musste Jedem auffallen. Da Verf. nun glaubt, dass seine fortgesetzten Versuche eine befriedigende Erklärung dieses Widerspruches liefern und gleichzeitig nicht uninteressante Aufklärung über die Knochenkohle und deren Wiederbelebung daraus zu entnehmen sind, so mögen dieselben hier kurz beschrieben werden. Zunächst bot sich die Annahme dar, dass die Knochenkohle in dem Stadium, wo sie zu den Versuchen gedient, oder wo darin der Kalk als kohlensaurer bestimmt worden war, neben

1) K. Stammer, Zeitschrift des Vereins für Zuckerfabrikation 1866 p. 222.

2) Jahresbericht 1868 p. 518.



diesem auch noch kaustischen Kalk enthalten habe. So unwahrscheinlich dies klingt, und obwol diese, wenigstens früher oft verfochtene Annahme dadurch widerlegt worden, dass die Bestimmung des kohlensauren Kalkes durch vorheriges Erhitzen mit kohlensaurem Ammon eine Veränderung nicht erleidet, so schien doch noch ein anderer Weg geboten, um diesen Gegenstand vollkommen klar zu legen. Verf. unterwarf daher die Kohle in dem bezeichneten Zustande der Einwirkung von Kohlensäure, und zwar in der verschiedensten Weise. Die Umstände dieser Einwirkung wurden, was Temperatur, Feuchtigkeitsgrad, Zeit u. s. w. anbetrifft, so vielfach gewechselt. Es ist aber in keinem einzigen Falle möglich gewesen, in der so behandelten Kohle eine grössere Menge Kohlensäure nachzuweisen, als vor dieser Behandlung. Somit steht gegenwärtig die Thatsache fest, dass kein freier Kalk in der Kohle enthalten war. Die sich zuerst darbietende Möglichkeit einer Lösung des oben bezeichneten scheinbaren Widerspruchs war somit beseitigt, und es stellte sich nun eine andere dar, deren Ergründung aber etwas grösseren Schwierigkeiten begegnete. Bei den bekannten Verbindungs-Verhältnissen zwischen Kalk und Phosphorsäure schien es nicht unmöglich, dass in der Knochenkohle, wenn auch nicht von vornherein, so doch nach mehrmaliger Säureanwendung, eine andere als die dreibasische Verbindung dieser beiden Stoffe vorhanden wäre, nämlich eine solche, die vielleicht als Gemisch mehrerer Phosphate betrachtet werden könnte. Obwol ein sicherer Anhaltspunkt in Gestalt von Formeln bestimmter Verbindungen hierfür nicht vorhanden ist, schien Verf. eine genaue Bestimmung der Knochenkohle-Bestandtheile und Berechnung nach dieser Richtung angezeigt, und es sind daher im Sommer 1870 von des Verf.'s Assistenten Wagner, mehrere Analysen verschiedener Knochenkohlen mit der grössten Sorgfalt ausgeführt worden, welche eine genaue Berechnung des an die verschiedenen bestimmbarren Säuren gebundenen Kalkes gestatten.

Die untersuchten Proben waren: 1) Neue Kohle, 2) Betriebskohle von der Melisklärsselfiltration, 3) Durchschnittsmuster der bei der Rohzuckerfabrikation gebrauchten Kohle. Letztere Probe entsprang dem Gemische einer sehr grossen Anzahl Proben, welche behufs der Kalkbestimmung während einer ganzen Campagne entnommen und von denen je eine kleine Menge behufs dieser Untersuchung zurückgelegt worden war. Es lag also hier ein Durchschnitt für eine grosse Menge und eine lange Zeit vor. Die beiden letzten Proben waren im Stadium wie für die gewöhnliche Untersuchung, nämlich beim Austritt aus den Glühöfen entnommen. Folgendes sind die Zahlen, welche die Untersuchung geliefert hat, so wie die daraus berechnete Zusammensetzung.

	1.	2.	3.
Wasser . . . . .	3,66	0,87	1,332
Kohle . . . . .	10,08	5,27	5,750
Sand etc. . . . .	1,95	1,89	2,170
Eisenoxyd . . . . .	0,19	0,64	0,636
Magnesia . . . . .	0,13	0,14	0,123
Kalk . . . . .	44,91	50,75	48,780
Alkalimetalle . . . . .	0,39	0,36	}
Chlor . . . . .	0,38	0,06	
Schwefelsäure . . . . .	0,21	0,52	0,524
Kohlensäure . . . . .	3,12	3,77	5,022
Phosphorsäure . . . . .	33,63	35,49	33,510
	98,65	99,76	97,987

	1.	2.	3.
<i>Hieraus berechnete Zusammensetzung:</i>			
Wasser . . . . .	3,66	0,87	1,33
Kohle . . . . .	10,08	5,27	5,75
Sand etc. . . . .	1,95	1,89	2,17
Eisenoxyd . . . . .	0,19	0,64	0,64
Schwefelsaure Magnesia . . . . .	0,40	0,41	0,34
Schwefelsaures Kali . . . . .	—	0,64	—
Chloralkalimetalle . . . . .	0,65	0,12	0,14
Kohlensaurer Kalk . . . . .	7,08	8,57	11,42
Dreibasischer phosphorsaurer Kalk . . . . .	73,58	77,48	73,16
Schwefelsaurer Kalk . . . . .	—	—	0,68
Kalk, an keine der genannten Säuren gebunden . . . . .	1,07	3,97	2,45
	98,66	99,76	98,08

Wenn man die Zusammensetzung in der hier gewählten Weise berechnet und den Kalk auf die bezeichneten Säuren vertheilt, so bleibt die in der letzten Zeile angegebene Menge Kalk übrig, für welche eine Säure nicht nachgewiesen werden kann. Weiter unten zeigt der Verf., in welcher Form dieser Kalk in Wirklichkeit in der Kohle vorkommt, hier möge nur angedeutet sein, dass diese Form derart ist, dass dadurch das an 100 Fehlende zum Theil erklärt wird. Unter Berücksichtigung des oben über die Natur der Proben und die Wiederholung der Analysen Gesagten, scheint die Verallgemeinerung des Resultates wol gerechtfertigt, dass in den meisten, wenn nicht allen, namentlich den gebrauchten und wiederbelebten Kohlen ausserdem an Phosphorsäure, Kohlensäure, Schwefelsäure und Chlor gebundenen Kalk noch eine bestimmbare Menge vorhanden ist, welche nicht in Form einer bisher als Bestandtheile der Knochenkohle bekannten Verbindungen existirt.

Diese Thatsache, welche schon in dieser noch etwas unbestimmten Form geeignet ist, die ungenügende Wirkung der Salzsäure zu erklären, erschien so auffallend, dass eine Bestätigung derselben durch mehrere Analysen von Knochenkohlen fremder Herkunft wünschenswerth war. Alle dem Verf. mitgetheilten Analysen ergeben, wenn man den Kalk (Magnesia und Alkalien sind nicht einzeln bestimmt, was die Beweiskraft wol noch verstärkt) auf die vorhandenen Säuren vertheilt, einen verbleibenden Ueberschuss von je

1,64; 3,12; 2,9; 1,0; 0,77; 1,75; 2,77; 2,5; 2,58

Proc. Kalk. Keine einzige macht eine Ausnahme und eine bessere Bestätigung des oben ausgesprochenen Satzes war wol kaum zu erwarten. Es schien daher auch eine weitere Feststellung der Thatsache als solcher nicht erforderlich. Vielmehr konnte die Aufgabe, eine Erklärung für jene Wirkung der Salzsäure zu finden, als gelöst betrachtet werden. Unbeantwortet blieb allerdings die Frage nach der Form, in welcher dieser überschüssige Kalk zugegen ist, denn jeder Schluss auf irgend welches Phosphat war jedenfalls gegenüber den natürlich etwas schwankenden Zahlen gänzlich unzulässig. So wurden denn die Untersuchungen der Knochenkohle fortgesetzt und zwar zunächst durch Prüfung des durch Wasser aus derselben Ausziehbaren. Es stellte sich dabei bald die Thatsache heraus, dass in allen der Prüfung unterworfenen Kohlen organische, in Wasser lösliche Substanz vorhanden ist, die wesentlich aus einer Kalkverbindung besteht. Die Menge dieser Substanz ist keineswegs unbedeutend, sondern schon bei 20 Grm. Knochenkohle bestimmbar. Im Uebrigen sei auf des Verf.'s Abhandlung verwiesen.

V. Wallace<sup>1)</sup> hat seine Arbeiten über Knochenkohle<sup>2)</sup> fortgesetzt. Wir verweisen auf die Abhandlung.

### *Preisaufrage*

#### *betreffend die Werthbestimmung der Rüben-Rohzucker.*

Von der Annahme ausgehend, dass die in den Rohzuckern sich vorfindenden unverbrennlichen Salze die alleinige Ursache der Melassenbildung seien, ist in den letzten Jahren, namentlich in Frankreich, ein Verfahren üblich geworden, um aus der Menge dieser Salze (der Asche) die Ausbeute an krystallisirtem weissen Zucker, die ein Rohzucker bei der Raffination geben wird, auf theoretischem Weg festzustellen. Da die Melassen der verschiedenen Rübenzuckerfabriken in der Mehrzahl der Fälle Aschensalze und Zucker fast constant in dem Verhältniss von 1 : 5 enthalten, so leitete man aus dieser Beobachtung nach dem Vorgange Sostmann's den Schluss ab, dass je 1 Thl. Aschensalz 5 Thle. Zucker in den unkrystallisirbaren Zustand zu versetzen und damit ungewinnbar zu machen vermöge. Dem entsprechend bemessen nun die französischen Zuckerfabrikanten und Händler des Raffinationswerth der Rohzucker in der Art, dass sie den fünffachen Betrag der in demselben sich findenden Asche von der durch Polarisation gefundenen Zuckermenge in Abzug bringen und die sich ergebende Differenz als theoretische Ausbeute

1) V. Wallace, Sucrerie indigène 1871 V p. 261, 297 u. 318; Dingl. Journ. CCI p. 159; Chem. Centralbl. 1871 p. 536.

2) Jahresbericht 1868 p. 516.

(*Rendement théorique*) bezeichnen und für die Preisbestimmung der Rohzucker maassgebend sein lassen; ein Verfahren, welches dann auch in andern Ländern, namentlich in Grossbritannien, Eingang gefunden und die ältere ungenügende Methode der Werthbestimmung nach Typen, Farbe etc. verdrängt hat. Nachdem aber die Voraussetzung, worauf dieser Modus der Werthbestimmung fusst, zuerst durch die Arbeiten Scheibler's als unrichtig bezeichnet und weitere beweisende Belege für die Unrichtigkeit durch Untersuchungen im Vereins-Laboratorium von Marschall, sowie durch die Versuche von Feltz beigebracht worden sind, erschien es an der Zeit, die Frage aufzuwerfen, ob dieser Modus beizubehalten, resp. von den deutschen Interessenten zu adoptiren sei, oder durch ein anderes richtigeres Verfahren ersetzt werden könne?

Während der am 16. und 17. Mai 1871 zu Berlin abgehaltenen Generalversammlung der Mitglieder des Vereines für die Rübenzucker-Industrie im Zollverein wurde jedoch bei der Discussion der im Hinblick auf diese Sachlage gestellten Frage 31 des Programms, welche lautete: „Ist es wünschenswerth, für die Werthbestimmung der Rohzucker des Handels neben deren Polarisirung einen melassimetrischen Quotienten für die Nichtzuckerstoffe zur Berechnung der wahrscheinlichen Netto-Ausbeute (des sogenannten theoretischen Rendements) einzuführen, und welche Vorschläge können in dieser Richtung gemacht werden?“ folgende Resolution einstimmig angenommen: „Die zollvereinsländischen Zuckerfabrikanten erklären, dass der Coëfficient 5, welcher seitens der französischen Börse als Maassstab für den melassimetrischen Werth der in den Rohzuckern enthaltenen Salze festgestellt wurde, nicht wissenschaftlich begründet ist.“

Gleichzeitig wurde dann weiter das Vereins-Directorium aufgefordert, durch Aussetzen eines angemessenen Preises Arbeiten und Untersuchungen anzuregen, die geeignet sein möchten, ein wissenschaftlich begründetes genaues Verfahren der Untersuchung und Werthbestimmung der Rüben-Rohzucker herbeizuführen. Dem entsprechend setzt der Verein einen Preis von 1000 Thlrn. für die Lösung der folgenden Aufgabe aus:

„Der Ertrag an krystallisirtem weissen Zucker aus verschiedenen Rüben-Rohzuckern steht nicht in einem directen Verhältnisse zu der Polarisirung derselben. Welche Untersuchung und Berechnung ist einzuschlagen, um die Ausbeute (Rendement), welche ein Rüben-Rohzucker an raffinirtem weissen Zucker gewähren wird, im Voraus theoretisch festzustellen?“

Für den Fall, dass eine vollständige Lösung dieser Aufgabe nicht erfolgen sollte, bleibt vorbehalten, diejenigen Arbeiten, welche am meisten geeignet erscheinen, die Aufgabe ihrer Lösung näher zu bringen, in angemessener Weise zu honoriren. Der ausschliessende Zeitpunkt für die Einsendung von Bewerbungsarbeiten, welche in deutscher Sprache abgefasst sein müssen, ist der 31. Januar 1872. Die Bewerbungsschriften sind an das Directorium des Vereines, und zwar zu Händen des Geheimen Raths Dr. Riedel in Berlin, Klosterstr. 76, zu adressiren, und muss jede derselben mit einem Motto versehen und dieses auf dem Aeussern eines beigegeführten versiegelten Converts, welches den Namen des Verfassers enthält, wiederholt sein. Die Entscheidung über die Zuerkennung des ausgesetzten Preises, eventuell eines Honorars für die Lösung nicht erreichende, doch wesentlich fördernde Arbeiten, erfolgt durch eine Commission von Sachverständigen und wird in der Generalversammlung des Vereines im Mai 1872 bekannt gemacht werden.

## Die Gährungsgewerbe.

### A. Die Gährung im Allgemeinen.

Adolf Mayer<sup>1)</sup> (in Heidelberg) hat in einer längeren Abhandlung von selbstständigen Untersuchungen über die alkoholische Gährung und die Ernährung einer sie veranlassenden Pilzspecies, des Bierhefepilzes, *Saccharomyces cerevisiae*, welche theils schon anderweitig veröffentlicht wurden<sup>2)</sup>, theils so eben in der Veröffentlichung begriffen sind, auszugsweise Bericht erstattet. Wir theilen diese Abhandlung, hier und da etwas abgekürzt, nachstehend mit.

In Bezug auf die Ursächlichkeit der alkoholischen Gährung kann heute so viel als allgemein zugegeben angesehen werden, dass die so bezeichnete Erscheinung ausschliesslich veranlasst wird durch die Anwesenheit und Entwicklung niederer vegetabilischer Organismen aus der Classe der Pilze, von welchen der Bierhefepilz der hervorragendste Repräsentant<sup>3)</sup> ist; denn selbst J. v. Liebig, der bisher als der entschiedenste Vertreter der entgegengesetzten Ansicht angesehen wurde, hat sich neuerdings unzweideutig für diese Auffassung bekannt<sup>4)</sup>. Die noch bestehenden Controversen beziehen sich zum Theil auf die Art und Weise der Wirksamkeit jener Organismen. v. Liebig glaubte das Wesen seiner älteren Anschauung von der Fermentwirkung dadurch retten zu können, dass er den wirksamen Organismus den Fermentkörper produciren lässt; seine Gegner fassen dagegen den ganzen Gährungsschemismus als das unmittelbare Resultat des Stoffwechsels jenes Organismus auf. Wie diese Frage auch zu beantworten sein mag, jedenfalls ist der Verlauf der Gährung von der Ernährung des sie verursachenden Organismus abhängig. Ernährungsversuche am Hefepilze haben daher für nähere Kenntniss der Bedingungen der alkoholischen Gährung sicherlich eine grosse Bedeutung, abgesehen von ihrem hohen physiologischen Selbstzweck, auf welchen hier nur hingedeutet werden mag. Der Verf. hat nun vielfältige Ernährungsversuche am Hefepilze angestellt, und Folgendes kann zunächst als das Resultat derselben angesehen werden.

Von den vielen vergleichungsweise angewendeten Aschenbestandtheilen steht das saure phosphorsaure Kali zu derjenigen physiologischen Function des Hefepilzes, welche mit der Zerlegung des Zuckers in Alkohol und Kohlensäure (und einige andere Substanzen) ursächlich zusammenhängt, allein in einer innigen Beziehung; denn die Ausschlussung dieses Salzes hatte immer ganz unmittelbare schädliche Folgen für die beobachteten Gährungs-Inten-

1) Adolf Mayer, Poggend. Annal. CXLII p. 293—305; Polyt. Centralbl. 1871 p. 578; Dingl. Journ. CCI p. 69; Chem. Centralbl. 1871 p. 230 u. 538; Jahrb. f. Pharm. XXXV p. 334; Chemic. News 1871 Nr. 599 p. 239.

2) Jahresbericht 1869 p. 434.

3) Dass es mehrere Pilzspecies giebt, welche die alkoholische Gährung veranlassen können, kann nach den neuesten botanischen Untersuchungen über diesen Gegenstand nicht mehr bezweifelt werden; vergl. Reess; Jahresbericht 1869 n. 425.

4) Jahresbericht 1870 p. 413 u. 500.

sitäten. Dieses Salz konnte in seiner Wirksamkeit nicht durch phosphorsaures Natron oder Ammoniak und auch nicht durch ein anderes Kalisalz ersetzt werden. Zur vollständigen Ernährung des Hefepilzes sind jedoch jedenfalls noch andere mineralische Stoffe erforderlich, als das phosphorsaure Kali. Wird einem Gährungsgemisch, welches Wasser, Zucker und einen assimilationsfähigen stickstoffhaltigen Körper in geeigneten Verhältnissen enthält, kein anderer Aschenbestandtheil als phosphorsaures Kali zugesetzt, so tritt nach einer minimalen Hefe-Aussaat zwar eine ziemlich intensive Gährung ein; aber die Hefezellen werden nach einer gewissen Reihe von Generationen so unvollkommen in ihrer Ausbildung, dass sie nun nicht mehr zur Unterhaltung einer kräftigen Gährung geeignet sind, obgleich ihnen dieselben Bestandtheile wie vorher zur Verfügung stehen. Als Salze, welche diese Degeneration des Hefepilzes zu verhüten im Stande sind, und welche somit als Nährstoffe dieses Organismus betrachtet werden müssen, obgleich sie zu dem Processe der Zuckerzerlegung in keiner so unmittelbaren Beziehung zu stehen scheinen, haben sich die Magnesiasalze erwiesen, während der Schwefel jedenfalls in den geringen Spuren für die Ernährung des Hefepilzes genügt, in welchen derselbe auch im reinsten Candiszucker vorhanden ist, und der Kalk allem Anschein nach völlig entbehrt werden kann. Alle übrigen Aschenbestandtheile haben für die Ernährung des Hefepilzes keinerlei Bedeutung. Diese Resultate zeigen, dass das Aschenbedürfniss des Hefepilzes im Verhältniss zum Bedarf höherer Pflanzen oder gar der höheren Thiere ein einfaches ist.

Die von dem Verf. über die Ernährung des Hefepilzes durch stickstoffhaltige Substanzen unternommenen Versuche ergaben, theilweise im Gegensatz zu der bisher üblichen Annahme, Folgendes:

Die eiweissartigen Stoffe und viele andere sogenannte hoch organisirte stickstoffhaltige organische Stoffe erwiesen sich, soweit sie bis jetzt Verwendung fanden, als schlechte Nahrungsmittel des alkoholischen Hefepilzes. Gährungsansätze, welchen diese eiweissartigen oder die anderen genannten Stoffe als einzige stickstoffhaltige Substanzen zugesetzt waren, zeigten sich nach minimaler Hefe-Aussaat in allen beobachteten Fällen als untauglich zu einer irgendwie erheblichen alkoholischen Gährung. Ammoniaksalze und stickstoffhaltige organische Stoffe, welche in ihrer Constitution dem Ammoniak nahe stehen (anscheinend ungefähr dieselben, welche auch gelegentlich die höhere grüne Pflanze mit Stickstoff zu versorgen vermögen), sind vollkommen im Stande, den Hefepilz bezüglich seines Stickstoffgehaltes zu ernähren, wenn sie auch keine sehr üppige Entwicklung desselben, keine sehr intensive Gährung ermöglichen. Dennoch verhält sich der Hefepilz in seiner Stickstoffernährung nicht der höheren grünen Pflanze analog; denn derselbe ist absolut unfähig, sich auf Kosten von Salpetersäure, der Hauptbezugsquelle des Stickstoffs für jene, mit Stickstoff zu versorgen. Als stickstoffhaltiger Körper von ganz ausgezeichneter Fähigkeit, den Hefepilz zu ernähren und starke alkoholische Gährungen zu unterstützen, wurde in vielen Versuchen das nach der französischen und Wassmann'schen Methode dargestellte Pepsin erkannt. Ebenso erwies sich die in der Bierwürze enthaltene

Diastase als ein guter stickstoffhaltiger Nährstoff jenes Pilzes. Es wurde aber zugleich ausdrücklich nachgewiesen, dass diese Befähigung in keinerlei Zusammenhang steht mit der Fermentbefähigung dieser Körper; denn es war für die beobachtete Wirksamkeit ganz und gar gleichgiltig, ob man jene Fermentbefähigung zuvor durch Erhitzen auf den Kochpunkt zerstörte oder nicht, und gerade diejenigen Darstellungsweisen jener als chemische Individuen noch unbekannten Stoffe, welche die grösste Fermentwirkung sicher stellten, erwiesen sich mehrfach für die Nährfähigkeit derselben am untauglichsten, und umgekehrt.

Die meisten der hier für die Stickstoffernährung des Hefepilzes aufgestellten Sätze sind ausschliesslich Resultate der Versuche des Verf.'s und noch nicht Gegenstand einer öffentlichen Discussion gewesen. Nur einer, die Nährfähigkeit der Ammoniaksalze, ist ursprünglich von Pasteur aufgefunden, dann von Duclaux bestätigt worden und hat kürzlich in der citirten Liebig'schen Abhandlung Angriffe erfahren. Auf diese Angriffe ist in unserer Quelle Rücksicht genommen.

In Bezug auf den Stoffwechsel, welchen die Hefepflanze unterhält, betrachtet der Verf. Folgendes als nunmehr experimentell festgestelltes Resultat.

Die Ernährung des Hefepilzes und die alkoholische Gährung steht nicht bloß mit der Aufnahme ganz gewisser stickstoffhaltiger Nahrungsmittel durch ersteren in Beziehung, sondern ist auch an einen wahren Stickstoffumsatz unabänderlich geknüpft, d. h. der Hefepilz scheidet bei der alkoholischen Gährung nicht bloß stickstofffreie Stoffe, wie Alkohol, Kohlensäure und einige andere, sondern auch regelmässig stickstoffhaltige Stoffe unbekannter Natur, die nun nicht wieder zu seiner Ernährung dienen können, aus. Dieser schon durch ältere Versuche wahrscheinlich gemachte Sachverhalt wird nach der Ansicht des Verf.'s zur Gewissheit erhoben durch neuere Versuche von ihm, aus denen hervorgeht, dass in mehreren Gährungsansätzen, welche sich durch nichts von einander unterscheiden, als durch die verschiedenen Mengen stickstoffhaltiger Nährstoffe (wovon aber selbst der geringste Zusatz genügen muss, um für die möglichst intensive Vergährung des anfänglich vorhandenen Zuckers auszureichen), nach regelmässig erneutem Zuckerzusatz und Entfernung der stickstofffreien Gährungsprodukte derjenige Ansatz sich am frühesten unfähig erweist, den Hefepilz weiter zu ernähren, welcher die geringste Menge stickstoffhaltiger Nährstoffe einschliesst. Dieses Resultat, zusammengehalten mit dem längst erbrachten Nachweis, dass unter diesen Verhältnissen die Hefe nicht bloss relativ, sondern auch absolut fort und fort an Stickstoff verarmt, zeigt unwiderleglich, dass bei der alkoholischen Gährung ein solcher Stickstoffumsatz in dem vorhin erläuterten Sinne thatsächlich besteht. In Bezug endlich auf die Hauptfrage der Discussion, die Art und Weise des ursächlichen Zusammenhanges zwischen Hefepilz-Ernährung und alkoholischer Gährung, lässt sich nach dem Verf. auf Grund aller einschlagenden Untersuchungen die folgende Auffassung mit dem grössten Erfolge vertheidigen. Der Verf. nimmt dabei von einem scheinbar nicht hierher gehörigen Punkte Ausgang. Der Hefepilz bedarf zu seinem Leben und zur Erfüllung seiner

normaler Functionen (wenigstens in dem Vegetationsstadium, in welchem allein wir mit ihm zu schaffen haben), abweichend von den Existenzbedingungen fast aller anderen Classen von Organismen und selbst aller in Bezug auf die Vorgänge bei ihrer Ernährung einigermaassen studirten Pilze, nicht der Zuführung von freiem Sauerstoff; er athmet nicht in dem Sinne, wie dies alle höheren Pflanzen und Thiere, wie dies ferner von den ihm nahe stehenden Organismen z. B. die Hutpilze, die Schimmelarten und die (an der Oberfläche von Flüssigkeiten) Häute bildenden mycoderma-artigen Formen thun. Aus diesem Grunde darf der Satz, dessen durchgehende Gültigkeit namentlich nach der Entdeckung der Sauerstoff-Athmung aller grünen Gewächse ziemlich allgemein als bewiesen angesehen wurde, dass ein jeder Organismus in dem Grade, als er gewisse intensive Lebensäusserungen vollziehe, der Aufnahme von Sauerstoff unumgänglich nothwendig bedürftig sei, in dieser engen Form nicht aufrecht erhalten werden. Es kann derselbe aber im Einklang mit allen auf diesem Gebiete vorliegenden Untersuchungen dahin abgeändert werden, dass einem jeden Organismus zum Vollzug seiner Lebenserscheinungen chemische Spannkkräfte zur Verfügung stehen müssen, und dass es ein wesentliches Merkmal jener bestimmten Lebenserscheinungen ist, dass solche chemischen Spannkkräfte dabei in die Form von Wärme oder mechanische Bewegung übergehen. Dass diese chemischen Spannkkräfte in der Affinität von Sauerstoff zu organischer Substanz bestehen, muss als ein specieller Fall jener allgemeinen Gesetzmässigkeit, freilich als der gewöhnlichst eintretende, betrachtet werden; sie können aber theoretisch ebenso gut und thatsächlich durch die Affinitäten, welche durch innere Spaltungen organischer Körper ohne Sauerstoffzutritt frei werden, repräsentirt werden.

Gesteht man diese (theoretisch ja so unwesentliche) Abänderung jenes bekannten Satzes zu, so tritt der gesammte Lebensprocess des Hefepilzes in der Zuckerlösung durchaus in die Reihe der geläufigen Stoffwechsel-Vorgänge der höheren Organismen ein, und zugleich wird uns eine Reihe von Erscheinungen bei der Ernährung des Hefepilzes leicht verständlich. Der Zerfall eines Kohlehydrates in Alkohol und Kohlensäure ist mit einem Verluste an chemischen Spannkkräften verbunden<sup>1)</sup>; der gebildete Alkohol hat eine erheblich kleinere Verbrennungswärme, als derjenigen Menge Zucker, aus welcher er bei der Gährung hervorgegangen ist, entspricht. Somit bietet dieser Zerfall in dem erläuterten Sinne die grösste Aehnlichkeit mit einer Verbrennungs-Erscheinung dar, und man könnte ihn vielleicht, um hieran zu erinnern, als innere Verbrennung bezeichnen. Macht man nun Anwendung von dieser Analogie für einen ganz bestimmten Fall. Das Protoplasma, jener dickflüssige oder körnige, (vermuthlich) eiweisreiche Theil des Zellsaftes, von dem alle pflanzlichen Lebenserscheinungen direct oder indirect auszu-gehen scheinen, aller der Sauerstoffzufuhr bedürftigen Pflanzen ist der eigentliche Sitz der Athmungserscheinungen bei denselben. Es ist eine jedem Pflanzenphysiologen geläufige Thatsache, dass ein Protoplasma, welches vege-

1) Berthelot im Jahresbericht der Chemie, Bd. 18 S. 602, auch Ad. Meyer, Lehrbuch der Agriculturchemie, Heidelberg 1871, Bd. 1, S. 101.



tabilische Neubildungen, d. i. zunächst Ablagerungen von Zellhäuten aus seinem zuckerhaltigen Bildungssaft vollzieht, nothwendig eine Verbrennung von erheblicher Stärke in sich unterhält, und dass in Folge dessen protoplasmareiche Pflanzentheile, welche in sehr intensiver Organvermehrung, also in neuer Zellbildung begriffen sind, auch eine besonders intensive Athmung unterhalten. Die Bildung von Cellulose aus den zuckerartigen Bestandtheilen des Bildungssaftes ist ein Vorgang, dessen Chemismus wir zur Zeit nicht kennen, der aber, wie wir sehen, in der allerengsten Abhängigkeit steht von einem anderen Chemismus, in Folge dessen ein weiterer Theil der organischen Substanz des Bildungssaftes durch Oxydation zerstört wird. Die Neubildung der Hefezellen geschieht bei näherem Hinblick in genau analoger Weise. Auch hier ist der Process der Ablagerung der Cellulose der neu entstehenden Sprossungen aus einem zuckerhaltigen Protoplasma unabänderlich an einen anderen chemischen Vorgang geknüpft, welcher aber diesmal nicht in einer vollständigen Verbrennung eines anderen Theiles der organischen Substanz des Zellsaftes, sondern in einer inneren Spaltung eines anderen Theiles des Zuckers des Zellsaftes in niedriger und in höher oxydirte Produkte besteht, bei welcher aber gleichfalls, wie bei jener Verbrennung, chemische Spannkraften verloren gehen. Durch die gemachte Generalisation wird also eine einzelne, für sich räthselhafte Naturerscheinung zwanglos einer bekannten Classe von Erscheinungen eingereiht, und auf diese Weise glücklich der Causalnexus zwischen Zuckerzerfall und Hefesprossung mit einer grossen Wahrscheinlichkeit nachgewiesen. Es ist unbekannt, wie viele Gewichtstheile organischer Substanz in jenem ersteren Falle der Sauerstoffathmung von Pflanzen nothwendig zerstört werden müssen, damit ein Gewichtstheil in der Form von Cellulose abgelagert wird; aber jedenfalls erscheint uns — wenn wir die gezogene Parallele weiter verfolgen — diejenige Menge des Zuckers, welche in Alkohol und Kohlensäure zerfallen muss, damit ein Gewichtstheil desselben als Zellhaut der neuen Sprossungen Verwendung findet, unverhältnissmässig gross. Allein auch dieses scheinbare Missverhältniss wird uns leicht verständlich, wenn wir den Gesichtspunkt, auf dem jene Vergleichung beruhte, im Auge behalten, und bedenken, dass bei dem vorliegenden Spaltungsprocesse eine sehr viel kleinere Menge von chemischen Spannkraften verfügbar wird, als bei einer vollständigen Verbrennung, indem doch die Voraussetzung sehr nahe liegt, dass die Gleichheit der verlorenen Spannkraften für die analogen Fälle als Maassstab dienen müsse. Bei dem ganzen Vorgange ist es nothwendig, sich den Zucker des protoplasmatischen Zellsaftes der Hefe als einerseits zur neuen Zellstoff-Ablagerung dienend, andererseits jene Spaltung erleidend zu denken, und nur anzunehmen, dass der Verlust dieses Zuckers bei der gewöhnlichen Gährung in zuckerhaltigen Flüssigkeiten durch Aufnahme von Zucker von aussen immer wieder gedeckt werde. Dieser letztere Vorgang würde ein einfach osmotischer sein.

Die so gewonnene Vorstellung erscheint als die einfachste und natürlichste, und sie erlaubt uns auch, wie sich durch einiges Nachdenken ergibt, diejenigen Vorgänge bei der alkoholischen Gährung auf jenen gemeinschaftlichen Gesichtspunkt zurücksuführen, welche Pasteur anfangs so befremd-

lich entgegen getreten sind, und die auch Liebig als eine unüberwindliche Schwierigkeit für die Pasteur'sche Theorie anzusehen geneigt erscheint, nämlich jene Vorgänge der Alkohol- und Kohlensäurebildung aus der Substanz der Hefe selbst in Abwesenheit einer Zuckerlösung, die Erscheinung der Selbstgährung der Hefe, welche in dieser eintritt, wenn nur die übrigen Bedingungen der Vegetation des Hefepilzes erfüllt sind. Liebig sucht trotz des Zugeständnisses des ursächlichen Zusammenhanges zwischen Hefepilz-Ernährung und alkoholischer Gährung die früher vertretene mechanische Gährungstheorie auch für diesen speciellen Fall in einem gewissen höheren Sinne aufrecht zu erhalten, indem er dem Hefepilz die Erzeugung des fermentartigen, auf Zuckerzersetzung wirkenden Körpers, zuschreibt, und darauf hindeutet, dass die Ausscheidung eines ähnlichen, die Intervertirung des Rohrzuckers bewirkenden Fermentkörpers durch jenen Organismus Thatsache sei. Gegen die dahin gerichteten Ausführungen lässt sich geltend machen, dass der letztere Fermentkörper getrennt von der Hefezelle erhalten werden kann und seine Wirkungen ausübt, während jener hypothetische noch auf keine Weise getrennt von seinem Mutterorganismus dargestellt werden konnte, dass mithin neue Hypothesen zur Aufrechthaltung jener ersten nothwendig werden. Ganz ähnliche, die Wahrscheinlichkeit dieser Hypothese auf ein Minimum herabdrückende Einschränkungen sind für dieselbe in Folge des Resultates des bekannten Lüdersdorff'schen Versuches und der Resultate einiger kürzlich von dem Verf. angestellten Versuche nothwendig, welche letzteren zeigen, dass die Gährungsbefähigung der Hefe bei einer niedrigeren Temperatur erlischt, als das Intervertirungsvermögen jenes Fermentkörpers, mithin die Analogie, auf welche hin die Hypothese einige Wahrscheinlichkeit zeigte, gar nicht vorhanden ist.

Dubrunfaut<sup>1)</sup> theilt seine Ansichten über Alkoholgährung mit. Die rohe Bierhefe enthält 0,70—0,80 Proc. Bier, welches frei ist von Zucker. Die Würze, welche das 7—8fache der zugesetzten Stellhefe producirt, ist an fermenterzeugenden Körpern so reich, dass sie durch die Gährung keineswegs erschöpft wird. Setzt man zu der gegohrenen Würze Zucker, so geht eine entsprechende Vermehrung der Hefe vor sich. Wurde der Zucker nicht im Ueberflusse angewendet, so behielt die Hefe ihren normalen Stickstoffgehalt; im gegenheiligen Falle verringert sich der Stickstoffgehalt und hält die Mitte zwischen fruchtbarer und unfruchtbarer Hefe. Andere, nicht durch Biergährung erzeugte Hefen, besitzen einen Stickstoffgehalt zwischen 0,05 und 0,10; man kann dieselben daher als Gemenge zweier Produkte ansehen, und ihr Handelswerth könnte durch eine Stickstoffbestimmung festgestellt werden. Der Bierhefe wird durch Waschen kein Stickstoff entzogen, dagegen viel mineralische Bestandtheile, welche von 0,10 auf 0,02 herabsinken. Die Asche des Waschwassers ist immer alkalisch, die des ausgewaschenen Rückstandes mehr oder weniger sauer. Wenn man die saure Reaktion als von freier Phosphorsäure oder vielmehr von einem sauren Phosphate herrührend

1) Dubrunfaut, Compt. rend. LXXIII p. 204; Chem. Centralbl. 1871 p. 541.

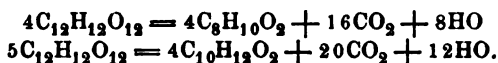
annimmt, so lässt sich obiges Factum nur dadurch erklären, dass in der normalen Bierhefe phosphorsaure Ammoniak-Magnesia enthalten ist, welche ihrer Unlöslichkeit wegen in den Hefezellen zurückbleibt. Gährungsversuche, die der Verf. unter Zusatz von Ammoniaksalzen ausgeführt hat, haben stets eine Verminderung des Ammoniakgehaltes in der Flüssigkeit dargethan; zugleich aber war auch die Asche der so erzeugten Hefe immer auffallend sauer. Es wurden ferner Versuche mit Most unter Zusatz verschiedener anderer Mineralsalze (salpeters. Kali, schwefels. Ammoniak, schwefels. Kali, phosphors. Kali, schwefels. Magnesia, schwefels. Kalk, schwefels. Natron) gemacht und zur Vergleichung derselbe Most ohne Salze gähren gelassen. In letzterem waren 0,50 des vorhandenen Zuckers vergohren, in den salzhaltigen Mischungen mehr und zwar: in der mit schwefels. Natron 0,52, mit schwefels. Kalk 0,62, mit schwefels. Magnesia 0,73, mit phosphors. Kalk 0,80, mit schwefels. Kali 0,88, mit schwefels. Ammonik 0,94 und endlich mit salpeters. Kali war der Zucker vollständig vergohren, ohne dass sich mehr als die normale Menge Säure gebildet hätte, welche nach dem Verf. eine organische Säure und für 100 Grm. krystall. Zucker äquivalent 0,8 Grm.  $\text{SO}_3\text{HO}$  ist. Beachtenswerth ist, dass bei dem letzten Versuche die Salpetersäure vollständig verschwunden war. Das schwefels. Ammoniak scheint etwas weniger wirksam gewesen zu sein, doch glaubt der Verf., dass auch in diesem Falle wol der ganze Zucker vergohren sein würde, wenn er den Versuch nicht hätte zu frühzeitig unterbrechen müssen.

A. Petit<sup>1)</sup> entwickelt eine neue Theorie der Gährung. Als Basis derselben geht er von der Thatsache aus, dass Hefenzellen ohne Gährung entstehen; ebenso kann umgekehrt nach Berthelot Gährung ohne Hefezellen eintreten. In einer filtrirten gährungsfähigen Flüssigkeit bilden sich Hefezellen, ohne Gährung hervorzubringen; diese beginnt erst, wenn eine gewisse Menge von Hefezellen am Boden des Gefässes sich abgelagert hat und nur von diesen beginnt die Kohlensäureentwicklung, die Gährung wird verzögert und selbst verhindert, wenn die Zuckerlösung zu verdünnt ist. Durch Vermehrung der relativen Hefemenge gelingt es, den Widerstand gewisser gährungswidriger Substanzen (Kreosot, Sublimat, organische und Mineralsäuren etc.) zu überwinden. Wenn das Verhältniss von Ferment und Zucker angemessen ist, so beginnt die Gährung, ändert man den Zuckergehalt innerhalb sehr weiter Grenzen (von 20—300 Grm. per Liter) ab, so bleibt das entwickelte Gasvolumen für dieselbe Hefemenge constant. Die Sulfide verhindern die Gährung nicht, sie werden in Sulfate umgewandelt. Bierhefe in Wasser vertheilt absorbirt eine gewisse Menge Jod und bildet Jodwasserstoffsäure. Diese Flüssigkeit mit Jod gesättigt wird nach einiger Zeit wiederum fähig, eine neue Menge Jod zu absorbiren; daher wird nach dem Verf. bei Gegenwart von Bierhefe das Wasser zersetzt, der Wasserstoff vereinigt sich mit dem Jod und der Sauerstoff verbindet sich mit den Hefezellen. Die hierauf sich stützende Theorie des Verf.'s besteht nun in Fol-

1) A. Petit, Compt. rend. LXXIII p. 317; Chem. Centralbl. 1871 p. 543.

gendem: Wenn in einer Zuckerlösung Hefe vorhanden ist, so wird das Wasser zersetzt, Wasserstoff und Sauerstoff werden frei, letzterer tritt, wenigstens für einen Moment, in Verbindung mit der Substanz der Hefezellen, ersterer wirkt auf 1 Mol. Zucker und zersetzt es in Alkohol, Kohlensäure und 1 Aequiv. nascirenden Wasserstoff, welcher seinerseits wieder ein neues Mol. Zucker zersetzt u. s. f., also nach:  $C_{12}H_{12}O_{12} + H = 2C_4H_6O_2 + 4CO_2 + H$ ; ein einziges Mol. Wasserstoff könnte demnach eine unbegrenzte Menge Zucker in Alkohol und Kohlensäure umwandeln, wenn nicht gleichzeitig secundäre Reactionen verliefen, deren wichtigste die Bildung von Glycerin nach  $C_{12}H_{12}O_{12} + 4H = 2C_6H_8O_6$  ist. Dass gerade der Wasserstoff diesen Anstoß zur Zersetzung des Zuckers giebt (was, wie der Verf. selbst zugesteht, ebenso gut auch von Seiten des Sauerstoffes geschehen könnte), geht aus folgendem Versuche hervor: lässt man zwei Flüssigkeiten gähren, von denen die eine 1 Proc. schwefl. Natron enthält, während die andere frei von diesem Salze ist, so ergeben beide dieselbe Menge von Kohlensäure, obwol der Sauerstoff zur Umwandlung von Sulfid in Sulfat gedient hat. Wenn die Gährung bei Abwesenheit von Sulfiden erfolgt, so dient der Sauerstoff zur Erzeugung von Bernsteinsäure und Essigsäure. Nach dieser Theorie wirkten die Hefekügelchen nur durch die ihnen innewohnende Anziehung für Sauerstoff. „Es ist erlaubt, vorauszusehen, dass diese Wirkung durch eine gleichartige chemische ersetzt werden könne, und dass dann die Gährung in die Reihe der rein chemischen Vorgänge treten würde.“

J. Pierre<sup>1)</sup> spricht sich in Bezug auf die obigen Mittheilungen von Dubrunfaut folgendermaassen aus: Je höher die Temperatur der Gährung ist, desto thätiger und rascher ist die Gährung, desto beträchtlicher die Production von höheren (Amyl- und Butyl-) Alkoholen und in Folge dessen auch das Deficit an Alkoholausbeute um so grösser. Wenn im Gegentheile die Temperatur so niedrig wie möglich gehalten wird, so bilden sich kaum Butyl- und Amyl-, dagegen Propylalkohol. Das Deficit an Aethylalkohol ist daher weniger beträchtlich, besonders wenn man erwägt, dass der Propylalkohol bei der Prüfung als gewöhnlicher gerechnet wird. In dem Falle einer bei höherer Temperatur verlaufenden lebhaften und raschen Gährung erklärt sich das Deficit an Ausbeute nicht allein durch die Bildung von Amyl- und Butylalkohol, sondern auch durch die dabei eintretende Elimination von Wasser, denn:



H. Rheineck<sup>2)</sup> theilt seine Meinung über die Gährungserscheinungen mit. Die leitende Idee, die der Verf. in seiner Arbeit ausführt, ist ungefähr folgende: „Sind die Pilze Pflanzen, so haben sie auch die wesentlichen Functionen und Bedürfnisse mit den übrigen gemein. Sie sind im Ganzen genommen ebenso organisirt, setzen sich aus denselben Elementen zusammen, bedürfen also derselben Nahrungstoffe, möglicherweise in der-

1) J. Pierre, Compt. rend. LXXIII p. 422; Chem. Ce...

2) H. Rheineck, Dingl. Journ. CCII p. 285; Chem. C

selben Form. Nur einer ist ausgenommen, das Licht. Dieser Unterschied ist sehr gross; er ist zu bedeutend, als dass er nicht irgendwo seine Ausgleichung finden müsste. Die zerfallenden (gährenden) organischen Stoffe sind Ersatz für das Licht. Sie als Lichtgebilde sind im Stande, das Licht zu ersetzen, weil es in ihnen als chemisch latente Wärme niedergelegt ist. So erklären sich auf die einfachste Weise sämtliche Gährungserscheinungen. Das Verhältniss des gährenden Körpers zum Ferment wird ein um so grösseres sein, je kleiner der Schritt des Zerfalles, der Schritt zum letzten Gliede hin, der Kohlensäure nämlich, ist; eben darum, weil der Schritt von Kohlensäure und Wasser bis herauf zu Kohlenhydrat und Eiweiss ein vielmal grösserer ist. Dass auch die Pilze, wie die grünen Pflanzen, der Kohlensäure und dem Wasser den Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff als wägbare Bestandtheile entnehmen, ist nicht unwahrscheinlich, unmöglich jedenfalls nicht, denn sie stehen ihnen immer zur Verfügung. Das Pilzwachsthum bedeutet dann so gut wie das der grünen Pflanzen Aufbau organischer Substanz. Aber der Pilz ist Räuber und Verschwender; er erzeugt nur bei grosser Zerstörung organische Substanz, während die grünen Pflanzen an der Quelle empfangen und sammeln. Hefe, Schimmel, sowie Hutzpilz führen nach dem Gesagten ganz das gleiche Leben. Scheinbar kehren sich die Blattorgane vom Lichte ab und graben sich in die Erde, aber dort finden sie es in einer anderen Form: die gährende, faulende, verwesende, vermodernde organische Substanz, meist Abfälle von Pflanzen und Thieren; oft auch dienen ihnen die Pflanzen und Thiere selbst als nährnde Unterlage und erscheinen dann in krankem Zustande. Oder anders ausgedrückt: der als fadenförmige Zelle in der organischen Substanz lagernde Theil der Pilze, oder auch die Hefe, ist Wurzel und Blatt zugleich, Schimmel und Hut sind die Blüthe etc.“

A. Béchamp <sup>1)</sup> untersuchte die Asche einiger Hefenarten <sup>2)</sup> mit folgenden Ergebnissen:

	I. Asche.	II. Asche.	III. Asche.			
			d. wässrig. Hefenaus- zuges	des unlösl. Heferück- standes	Summe beider Theile	auf 100 Asche be- rechnet
Schwefels. $\text{SO}_2$	6,376	5,046	0,042	0,113	0,155	5,665
Phosphors. $\text{PO}_5$	58,866	53,443	0,430	1,090	0,520	55,628
Kali KO . .	28,791	31,521	—	0,785	0,785	28,691
Natron NaO .	1,929	0,771	—	0,022	0,022	0,804
Kalk . . .	2,491	2,395	0,032	0,012	0,044	1,608
Magnesia . .	6,546	3,772	—	0,1882	0,1882	6,878
Eisenoxyd . .	7,342	2,734	—	0,023	0,023	0,840
Thonerde . .	—	ansehnl. Sp.	—	Spuren	—	nicht best.
Kieselsäure .	Spuren	Spuren	—	Spuren	—	nicht best.
Aschengehalt v. 100 Thln. trockner Hefe:	100,000	99,682	0,504	2,2332	2,7372	100,114
	7,669	9,73			8,88	

1) A. Béchamp, Compt. rend. LXXIII p. 340; Chem. Centr. 1871 p. 542.

2) Jahresbericht 1870 p. 417.

Die III. Asche war derart hergestellt, dass man die frische Hefe mit Wasser ausgekocht, das Filtrat eingedampft und eingäschert und ebenso den Rückstand für sich eingäschert hatte. Das Wasser hatte somit den grössten Theil der anorganischen Bestandtheile ausgezogen. Zur Controlle der letzten Analyse wurde von derselben Hefe die Asche noch einmal im Ganzen hergestellt und darin 5,71 Schwefelsäure, 56,84 Phosphorsäure und 6,94 Magnesia gefunden.

Williamson<sup>1)</sup> hat seine Untersuchungen über Hefe und Gährung<sup>2)</sup> fortgesetzt. Die Arbeiten sind noch zu keinem Abschluss gediehen.

Hoppe-Seyler<sup>3)</sup> berichtete auf der 1871 abgehaltenen Naturforscher-Versammlung zu Rostock über ein Ferment, welches er aus der Bierhefe abgeschieden hat. Dasselbe stellt ein weisses, in Wasser lösliches Pulver dar, welches im trockenen Zustande und unter Alkohol unverändert aufbewahrt werden kann. Die lebende Bierhefe hält dasselbe zurück und giebt es an Wasser nicht ab; tödtet man dieselbe indessen durch Zusatz von etwas Aether, so lässt sich das Ferment leicht durch Wasser ausziehen und kann aus der Lösung gewonnen werden. Die wässrige Lösung desselben bewirkt rasch die Umwandlung des Rohrzuckers, was der Redner an einer, im Soleil'schen Polarisationsapparate befindlichen Rohrzuckerlösung, die er mit etwas klar filtrirter Fermentlösung versetzte, nachwies. Dieses Experiment empfiehlt er zugleich als Vorlesungsversuch zur Demonstration der Umwandlung des Rohrzuckers.

### B. Weinbereitung.

Ueber das Pastiren des Weines<sup>4)</sup> liegen weitere Mittheilungen vor. Das neue Verfahren, die Weine haltbar zu machen, gründet sich bekanntlich darauf, dass dieselben einige Minuten einer Temperatur von ca. 60° C. ausgesetzt werden. Die günstige Wirkung dieser unter den nöthigen Vorsichtsmaassregeln ausgeführten Erwärmung sind von Weinproducenten und Weinhändlern vielfach anerkannt worden; die praktische Anwendung dieses Conservirungsverfahrens verbreitet sich aber nur sehr langsam, theils weil der Wein zum grossen Theil vor dem Eintritt von „Krankheiten“ verkauft und consumirt wird, theils auch weil man die mit Einführung eines jeden neuen Verfahrens verbundenen Versuche scheut. Dadurch veranlasst, hatte die Pariser *Société d'encouragement* einen Preis von 3000 Frs. für Apparate zur Erwärmung des Weines behufs seiner Conservirung ausgesetzt, wobei als Haupt-

1) Williamson, Chemic. News 1871 Nr. 581 p. 27; 585 p. 66; 587 p. 90; 588 p. 102; 589 p. 114.

2) Jahresbericht 1870 p. 426.

3) Hoppe-Seyler, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1871 p. 810; Chem. Centralbl. 1871 p. 726.

4) Jahresbericht 1864 p. 445; 1865 p. 510; 1867 p. 464; 1868 p. 525; 1869 p. 444; 1870 p. 427.

bedingung aufgestellt war, dass durch das Verfahren die Farbe und die übrigen, selbst die empfindlichsten, Eigenschaften des Weines nicht im Geringsten geändert werden dürften. Es darf daher kein Weintheilchen mit einer über 55 bis 60° C. erwärmten Fläche in Berührung kommen, da gewisse Weine sehr leicht den Geschmack nach „Kochen“ annehmen, der ihnen allen Werth benimmt. Es muss daher in der Praxis die Erwärmung im Wasserbad

Fig. 96.

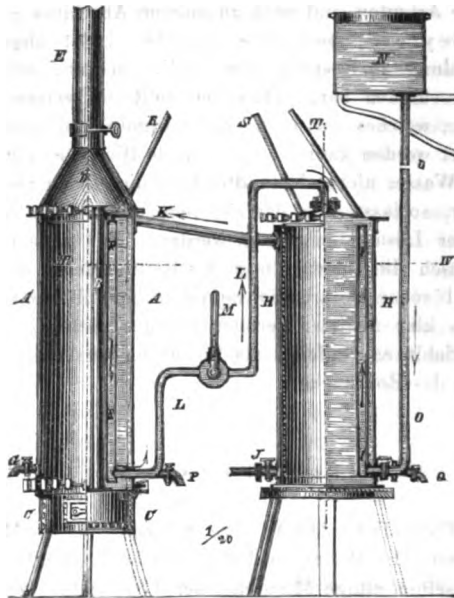
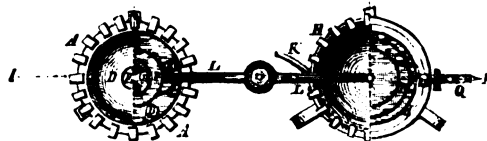


Fig. 97.



vorgenommen, von Anwendung des Dampfes aber, der die von ihm berührten Flächen auf 100° C. erwärmt, abgesehen werden. Weiter muss die Erwärmung in völlig geschlossenen und mit Wein vollständig angefüllten Gefässen vorgenommen werden, um damit die Entwicklung von Gasen und die Verdampfung des Alkohol und namentlich der so flüchtigen Bestandtheile, welche dem Weine die Blume und theilweise den Geschmack verleihen, thunlichst zu verhindern. Endlich muss der Wein sofort nach der Erhitzung in geschlossenen Gefässen so weit abgekühlt werden, dass beim Ueberfüllen in Fässer die Luft nicht nachtheilig auf ihn einwirken kann. Der vom

Verein ausgesetzte Preis, für welchen sich 11 Bewerber gefunden hatten, wurde nun für den, durch Fig. 96 und 97 abgebildeten Apparat der Firma Giret & Vinas<sup>1)</sup> (in Béziers, Dep. Hérault) ertheilt, welcher seit einigen Jahren von einer grösseren Anzahl von Weinhändlern und Weinproducenten in Südfrankreich angewendet wird. Der Apparat, in dem der Wein im Wasserbad erwärmt und in geschlossenem Gefäss abgekühlt wird, ist mit allen Hülfstheilen für raschen und sicheren Betrieb versehen und lässt sich für die verschiedensten Zwecke der Weinbehandlung, zur Erwärmung beim Füllen auf Flaschen, wie zur Erwärmung behufs Conservirung im Grossen etc. verwenden. Seine Aufstellung und Behandlung ist leicht und der Preis durchaus nicht übertrieben. Er wird von Sans in Béziers, rue de la vache, zur Behandlung von 1 bis 50 Hektoliter stündlich ausgeführt; die erste Sorte für 1 Hektoliter kostet 400 Francs, die zweite für 2 Hektoliter 500 Francs und so weiter; die grösste current gelieferte Sorte, für 12 Hektoliter stündlich, kostet 1500 Francs. Als besonderer Vorzug des Apparates ist hervorzuheben, dass bei demselben nicht, wie bei anderen für gleichen Zweck construirten, Schlangenrohre in Anwendung kommen, deren innere Verzinnung sehr schwierig, deren Reinigung unzuverlässig und deren innere Besichtigung unmöglich ist. Die Erwärmung und Abkühlung erfolgt vielmehr in dem ringförmigen Zwischenraume zwischen zwei concentrischen Cylindern von bedeutendem Durchmesser; alle mit dem Wein in Berührung kommenden Flächen lassen sich daher leicht verzinnen, sowie leicht untersuchen und reinigen. Der Apparat ist in Fig. 96 halb im Aufriss und halb im Durchschnitt nach der Linie I—II der Fig. 97 und in Fig. 96 halb im Grundriss und halb im horizontalen Durchschnitt nach der Linie III—IV der Fig. 97 dargestellt. Er besteht aus zwei Haupttheilen, dem Erwärmer und dem Abkühler. Der cylindrische Mantel *A* des Erwärmers ist oben offen, unten durch eine flache, mittelst eines Verstärkungsringes mit ihm verbundene Bodenplatte geschlossen und auf seine ganze Höhe mit Wasser gefüllt. Er steht auf der Feuerung *C*, aus welcher die Verbrennungsgase durch eine Anzahl verticaler Rauchröhren, die durch den Cylinder *A* hindurchgehen, und durch den konischen Aufsatz *D* nach dem mit einem Regulirungsschieber versehenen Schornsteine *E* entweichen. Am Boden des Aufsatzes *D* mündet ein Rohransatz ein, durch welchen das Wasser in den Cylinder *A* eingeführt wird. In dem Mantel *A* befindet sich nun der aus 2 concentrischen Cylindern von verzinnem Kupfer bestehende, oben und unten durch Ringe von gleichem Metall geschlossene Behälter *F*, der zur Aufnahme des zu erhitzenen Weines dient. Derselbe hat fast gleiche Höhe wie der Mantel *A*, auf dessen Boden er mittelst kleiner Füsse aufruhet, und ist vollständig von Wasser umgeben. Aus dem Cylinder *A* kann das Wasser durch einen Hahn *G* abgelassen werden. — Der Abkühlungsapparat besteht aus einem Cylinder *H*, in welchen der Wein aus dem Erwärmer eintritt. In diesem Cylinder, der gleiche Höhe mit dem Mantel *H* hat, be-

1) Giret u. Vinas, Bullet. de la soc. d'encouragement 1871 Août p. 422; Dingl. Journ. CCI p. 550; Polyt. Centralbl. 1871 p. 1941; Deutsche Industriezeit. 1871 p. 194.



findet sich ein ringförmiger Behälter *I*, der ebenso construirt ist wie der Behälter *F* im Cylinder *A*, aber einen grösseren Durchmesser hat. Derselbe ist vollständig von dem aus dem Erwärmer zuströmenden warmen Wein umgeben und durch ihn hindurch geht der kalte Wein, der aus dem Reservoir *N* durch das mit einem Hahn versehene Rohr *O* zuströmt und durch das Rohr *K* nach dem Behälter *F* gelangt; der abgekühlte Wein wird durch den Hahn *J* entleert. Der Uebertritt des Weines aus dem Erwärmer nach dem Abkühler erfolgt durch das Rohr *L*, in dem sich eine kugelförmige Erweiterung zur Aufnahme des Thermometers *M* befindet. Durch die Hähne *P* und *Q* können die ringförmigen Behälter *F* und *I* direct entleert werden. Die drei offenen Röhrchen *R*, *S* und *T*, die bis über das Reservoir *N* reichen, wo sie sich in einem einsigen Rohr vereinigen, gestatten den Ein- und Austritt der Luft beim Füllen und Entleeren des Apparates; das eine von ihnen *R*, steht mit dem ringförmigen Behälter *F* im Erwärmer, das andere, *S*, mit dem Behälter *I* und das dritte, *T*, mit dem Cylinder *H* in Verbindung. Das Reservoir *N*, in welches der zu erwärmende Wein gebracht wird, muss etwa 2 Meter über dem Obertheile des Apparates liegen, damit der Wein im Apparat regelmässig circulirt und bei der Erwärmung sich nicht zu viel Gase entwickeln; es muss etwa so viel Wein fassen, als der Apparat bei regelmässigem Betrieb in einer Stunde verarbeitet. Alle Röhren, durch welche der Wein geht, müssen einen Durchmesser von mindestens 35 bis 40 Millimeter erhalten. Wird die Feuerung gut unterhalten und werden die Auslasshähne dem Betriebsgange entsprechend richtig gestellt, so schwankt der Stand des Thermometers *M* nicht mehr als 2 oder 3° um die Normaltemperatur.

J. C. Leuchs<sup>1)</sup> (in Nürnberg) bespricht das Haltbarmachen der Weine durch Erhitzen. Verf. hat kurz nachher, als Pasteur's Verfahren, die Weine zu verbessern, und vor Krankheiten zu bewahren, bei der Weltausstellung zu Paris im Jahre 1867 den grossen Preis davontrug, in der Mainzer Weinzeitung hervorgehoben, dass das Verfahren selbst schon seit Jahrtausenden bekannt, in verschiedenen Gegenden fortwährend angewandt wurde und noch heute angewendet wird, namentlich um süsse Weine schneller reif (alt) zu machen, die wissenschaftliche Ansicht Pasteur's aber nicht begründet sei. Letzterer nimmt bekanntlich an, dass Kryptogamen die Krankheiten des Weines, namentlich Kahn, Bodensatz, Trübwerden u. s. w. veranlassen, dass diese durch eine Erhitzung auf 50° C. getödtet werden, und derselbe dann vor allen nachtheiligen Veränderungen gesichert sei. Verf. hat die damals (1866—67) behandelten Weine (sie wurden auf 50—100° C. erhitzt) und zur Gegenprobe nicht erhitzte Weine, 4 Jahre lang in aufrechtstehenden Flaschen in einem nur zeitweise geheizten Zimmer stehen lassen, in der letzten Zeit wieder untersucht, und kann als Endergebniss Nachstehendes festsetzen: 1) Das Erhitzen der Weine, gleichviel ob auf 50° oder bis zum Sieden, scheidet stets — namentlich bei jungen Weinen — Eiweissstoff aus denselben, macht die Farbe der weissen Weine dunkler, die der

1) J. C. Leuchs, Bayer. Industrie- und Gewerbebl. 1871 pag. 219; Polyt. 1871 p. 344.

rothen Weine gelblich, giebt beiden das Ansehen höheren Alters, nimmt aber feineren Weinen ihre Eigenthümlichkeit, wegen welcher sie gerade geschätzt und theuer bezahlt werden. Saure Weine werden etwas milder, aber dadurch und weil sie älter werden, weniger haltbar, denn Alles was alt wird, geht seinem natürlichen Ende entgegen. 2) Das Erhitzen schützt weder vor Kahn noch vor Bodensatz, wenn nicht zugleich jede Berührung mit der atmosphärischen Luft von den Weinen abgehalten wird. Geschieht aber dies, so halten sich klare, in Flaschen gefüllte, nicht erhitzte Weine eben so gut wie erhitzte, d. h. sie bleiben klar, ohne Kahn und Bodensatz zu zeigen. Aber selbst die gut verkorkten Weine, aus denen Verf. mittelst der von Gall angegebenen Metallrinne das letzte Luftbläschen entfernt hatte, zeigten unter dem Kork nach 2 bis 3 Jahren einen weissen Ansatz und am Boden einen, wenn auch ganz unbedeutenden, Bodensatz, jedenfalls durch die wenige Luft, welche durch den Kork in den Wein gedrungen war, während der erhitzte und nicht erhitzte Wein in den Flaschen, wo der Kork mit Pech und Metallkapsel bedeckt war, ohne Kahn und Bodensatz blieb. Wenn Pasteur die Thatsache nicht bemerkte, dass nur Abhalten der Luft, nicht Erwärmung, die angebliche Haltbarkeit bewirkte, so rührt dies wohl daher, dass sie keine vergleichenden Gegenproben mit nicht erhitzten Weinen machten oder nur starke mit Weingeist versetzte Weine zum Versuch anwandten, die an sich nicht kahnen, weil der Kahn als Pflanze zu seiner Entwicklung Wasser bedarf. Was die wissenschaftliche Ansicht Pasteur's betrifft, so ist diese schon durch die Thatsache widerlegt, dass erhitzte Weine ebenso kahnen, wie nicht erhitzte, wenn die Bedingungen für Pflanzenwachsthum vorhanden sind, und dass selbst die Sprossen oder Samen der Hefenpflanze durch Siedhitze nicht getödtet werden, wie Verf. durch früher<sup>1)</sup> angestellte Versuche bewiesen zu haben glaubt<sup>2)</sup>. (Die Schwächung der Bierhefe durch Hitze ist nur Folge des dabei gerinnenden und sie umhüllenden Eiweissstoffes, mit dem sie in der Regel vereinigt ist.) Auch spricht schon die Thatsache dagegen, dass gerade gekochte Flüssigkeiten am leichtesten schimmeln, und alle Vorschriften zu sogenannter künstlicher Hefe, anhaltendes Kochen vorschreiben. Was die Anwendung des Erhitzens bei Bier betrifft, welche man in den letzten Jahren ebenfalls empfohlen hat, so beruht diese auf vollkommener Verkenntung der Eigenschaften des Bieres. Aus einer anhaltend gekochten Flüssigkeit entstanden, erhält das Bier Werth und Haltbarkeit dadurch, dass

1) Journ. f. pract. Chemie LXXXIV p. 174.

2) Der Nachweis, dass andauernde Siedhitze die Lebenskraft der Hefe nicht zerstört, ist durch die angedeuteten Versuche nach unserer Ansicht noch nicht geliefert. Es wurde eine mit Bierhefe versetzte Traubenzuckerlösung  $\frac{1}{4}$  Stunde lang gekocht und sodann noch heiss (mit welcher Temperatur ist nicht angegeben) in 3 Gläser vertheilt. Das erste blieb offen, das zweite wurde verkorkt, das dritte mit einer 2 Zoll hohen Schicht Olivenöl bedeckt. In allen 3 Fällen trat Gährung und zwar besüßlich nach 3, 8 und 11 Tagen ein. Hierbei wurde also die Zuckerlösung nur kurze Zeit hindurch gekocht und sodann kam dieselbe auch nachträglich wieder mit der Luft, beim Vertheilen in die Gläser u. s. w. in Berührung, konnte demnach daraus möglicherweise von neuem Sporen zu frischer Hefenbildung aufnehmen.

es eine in fortwährend gelinder Gährung befindliche, d. h. kohlensaures Gas entwickelnde Flüssigkeit darstellt. Um dieses entwickeln zu können, muss es stets noch etwas Zucker enthalten und so lange es diesen enthält und Kohlensäure entwickelt, ist es an sich haltbar. Was soll daher ein Erhitzen desselben bewirken? In offenen Gefässen vorgenommen, würde es das kohlensaure Gas austreiben, also dem Biere jeden Trieb, jedes Leben nehmen. In verkorkten Flaschen würde man der Gefahr ausgesetzt sein, diese zu zersprengen und höchstens eine Art Champagner-Bier erhalten, das beim Oeffnen der Flaschen mit grosser Gewalt und viel Schaum hervorsprudeln würde, das man aber ungleich wohlfeiler auf die allbekannte Art, nach welcher das sogenannte Plutzke-Bier hergestellt wird, erhalten kann. Das in Fässern erhitze Bier aber würde, wenn Pasteur's Ansicht, dass die Hefenpflanzen durch das Erhitzen getödtet werden, und dass diese während ihres Wachthums die Gährung hervorrufen, richtig wäre, ohne Kohlensäure, ohne Trieb sein und auch keine Kohlensäure mehr entwickeln können, also seinen Hauptwerth verloren haben und bei Berührung mit der Luft bald säuern oder verderben. —

Zu den bereits bekannten Methoden der Weinvermehrung, nämlich dem Gallisiren und dem Petiotisiren, dürfte nach einer Mittheilung des Gewerbevereins-Secretär C. Melis in Prag eine neue Methode kommen, welche von dem Chemiker A. Markl<sup>1)</sup> (in Prag) herrührt. Bekanntlich enthält der Saft der Trauben ausser Wasser, Zucker, freien Säuren, Gerbstoff und Proteinsubstanzen noch verschiedene andere Stoffe in aussergewöhnlich geringer Menge, von denen man nicht weiss, welchen Zweck sie haben, da im fertigen, vollkommen abgelagerten Wein kaum noch Spuren davon zu finden sind. Dennoch spielen die letzterwähnten Stoffe eine wesentliche Rolle in der Weinbereitung, indem ein weinsaures Zuckerwasser, durch Hefe in Gährung versetzt, wohl eine geistige, berauschende Flüssigkeit, aber keinen Wein liefert. Diese Stoffe sind es, welche durch ihre blosse Gegenwart im gährenden Most dem werdenden Wein jenen eigenthümlichen Wohlgeschmack verleihen, der diesen vom blossen gegohrenen, weinsauen Zuckerwasser unterscheidet. Da in den Trestern noch eine grosse Menge solcher weinbildenden Stoffe enthalten ist, so verwendet Pétiot dieselben zur Weinvermehrung und nannte sein Verfahren: das Petiotisiren<sup>2)</sup>. A. Markl benützt bei seinem neuen Weinvermehrungsverfahren die nach beendigter Weingährung abfallende Weinhefe, welche gleichfalls weinbildende Stoffe in bedeutender Menge und ausserdem mehr als die Hälfte fertigen Wein enthält. Dass dem wirklich so sei, erhellt aus der Thatsache, dass man in einigen Dörfern Drusen (Weinhefe) zur Erzeugung des sogen. Drusenbranntweins, welcher ein eigenthümliches Weinaroma besitzt, dann zur Darstellung des Drusen- oder Weinöles verwendet. Die Weinhefe, welche in vielen Orten weggeworfen wird,

---

1) A. Markl, Württemberg. Gewerbebl. 1871 p. 185; Polyt. Centralbl. 1871 p. 925; Jahrbuch für Pharm. 1871 XXXVI p. 112; Deutsche Industriezeit. 1871 pag. 227.

2) Jahresbericht 1858 p. 335 u. 340.

bildet demnach nach Markl ein ausgiebiges Material zur Weinerzeugung und es soll durch mehrfache Versuche im Kleinen ausser Zweifel gesetzt sein, dass sich der mittelst Weinhefe dargestellte Wein in nichts von jenem unterscheidet, welcher aus dem Traubensaft gewonnen wurde. Dieses Verfahren, welches zum Unterschied von den bereits bekannten und üblichen Methoden als „Marklisiren“ bezeichnet wird, gestattet wenigstens eine doppelte Weinvermehrung. Das aus Weinhefe und Zucker hergestellte Gemisch müsste also wiederum die Gährung durchmachen. Dass daraus ein unschädliches und geniessbares Getränk entstehen kann, ist nicht zu bestreiten, und die Sache deshalb wohl des Versuches werth.

Ueber die Anwendung des Tannins zur Conservation des Weines liegen mehrere Notizen<sup>1)</sup> vor, auf die wir einfach verweisen.

C. Weigelt<sup>2)</sup> lieferte Beiträge zur Beurtheilung der Wirkung des Lüftens auf den Most. Die Resultate, welche bis jetzt bei der Lüftung des Mostes mit der v. Babo'schen Mostpeitsche gewonnen wurden, sprechen, wenn auch nicht allgemein für eine grössere Güte des erzielten Weines, doch durchweg für ein früheres Reifwerden desselben, verglichen mit Wein, welcher aus ungelüftetem Moste gleicher Sorte vergohren ist. Das frühere Reifwerden macht den Wein selbstverständlich eher verkäuflich. Dieser Umstand allein würde bei gleicher Güte des Weines aus gelüftetem Moste gegenüber dem aus nicht gelüftetem die allgemeine Einführung der Mostpeitsche befürworten. In manchen Gegenden sogar, wo es dem Rebauer an Betriebsmitteln fehlt, würde sich lediglich desshalb, weil der Producent sein Herbstsertragniss eher umzusetzen vermag, die Anwendung der Mostpeitsche empfehlen, selbst wenn dadurch ein etwas geringerer Wein erzielt würde. Die Erfahrungen, welche über das Lüften in den Jahren 1867 und 1868 gesammelt wurden (bekanntlich datiren die ersten Blankenhorn'schen Lüftungsversuche aus dem ersten Jahre), so wenige ihrer auch sind, sprechen indess in vielen Fällen sogar für einen direct günstigen Einfluss desselben in Bezug auf die Qualität des erzielten Weines. Das Schaufeln des Weines in Lothringen, so verschieden äusserlich von dem Lüften, bezweckt doch in gleicher Weise ein inniges, nachhaltiges Imprägniren mit Luft. Trotz der hohen Kosten, welche das Durcharbeiten des Mostes mit Schaufeln hervorruft, werden nach wie vor Schaufelweine auf den Markt gebracht. Die grössere Güte des erzielten Produktes wirft immer noch eine höhere Rente ab. Man hat hier also ein Beispiel vor Augen, dass erhöhter Luftzutritt beim Moste erfahrungsmässig den Wein verbessert. Das Risiko, welchem sich der Weinproducent durch Anwendung der Mostpeitsche aussetzt, ist nach den Erfahrungsergebnissen des Schaufelns auf jeden Fall nicht so gross, als wenn kein derartiges Analogon vorläge. Inwieweit sich die Praxis dieser Erfindung bemächtigen wird, inwieweit sich die Mostpeitsche Bahn brechen wird, selbst

1) Bayer. Bierbrauer 1871 Nr. 6; Dingl. Journ. CCI p. 376; CCII p. 310; Württemberg. Gewerbebl. 1871 p. 473; Polyt. Centralbl. 1871 p. 1124.

2) C. Weigelt, Annalen der Oenologie II p. 1; Polyt. Centralbl. 1871 p. 320; Polyt. Notizbl. 1871 p. 132; Chem. Centralbl. 1871 p. 58.

bei ärmern Rebauern, indem etwa mehrere gemeinschaftlich sich einen solchen Apparat anschaffen, muss die Zeit lehren. Beobachtet man, in welcher Weise sich die Wirkung des Lüftens äußert, so finden wir erstens eine Aenderung des Mostes und zweitens einen anderen Verlauf der Gährung. Mit dieser Aenderung des Mostes vor Eintritt der Gährung hat der Verfasser sich im vorigen Herbst auf Blankenhornberg beschäftigt. Gelegentlich einiger Controlbestimmungen über die Zuerklässigkeit der Zuckerbestimmungen mit der Oechsle'schen Mostwage beobachtete er bei gelüftetem Moste, gegenüber demselben ungelüfteten, ein Abnehmen des specifischen Gewichtes durch die Arbeit der Mosteische. Diese Abnahme lässt sich nur dadurch erklären, dass durch das Lüften gewisse

im frischen Saft gelöste Stoffe sich ausscheiden, oder dass während des Lüftens die Gährung schon vor sich geht, der Zuckergehalt also durch Alkoholbildung abnimmt. Gegen die letztere Annahme sprechen, wie aus den Zahlen hervorgeht, die vor und nach dem Lüften im Wesentlichen gleichbleibenden Zuckergehalte. Das spec. Gewicht wurde mit einer gewöhnlichen Oechsle'schen Mostwage gemessen, der Zuckergehalt durch Titration mit Kupferlösung (in 10 Kubiccentim. 0,108 Grm. Kupfer) ermittelt. Der Most wurde auf das 25fache seines Volumens verdünnt und von je 10 Kubiccentim. dieser Flüssigkeit der Zuckergehalt bestimmt. Alle Angaben für die Zuckergehalte sind Durchschnittszahlen aus mindestens zwei gut übereinstimmenden Resultaten.

#### Most aus verschiedenen Traubensorten.

Most aus verschiedenen Traubensorten.												Silvaner und Muscateller.	
den 14. Oct. 12 Uhr un- gelüftet		derselbe Most um 4 Uhr un- gelüftet		derselbe Most um 5 Uhr un- gelüftet		den 15. October 8 Uhr un- gelüftet		den 16. October 8 Uhr un- gelüftet		den 16. October 1 Uhr un- gelüftet			
				gelüftet 1 Stunde		gelüftet 2 Stunden		gelüftet 2 Stunden		gelüftet 2 Stunden		gelüftet 1 Stunde	
Temperatur des Mostes	15,2	15,4	15,2	15,4	15,5	15,00	15,5	14,5	14,7	12,3	12,6		
Grade nach Oechsle	78,5	78,5	77,00	78,5	76,00	77,00	74,00	95,5	93,00	98,00	91,5		
Zuckergeh. n. Oechsle's Tabelle	17,9	17,9	17,5	17,9	17,2	17,5	16,5	22,3	21,7	21,7	21,3		
Zuckergeh. n. Fehling gefunden	18,75	18,51	19,24	18,70	18,99	17,3	17,8	21,67	21,51	20,6	21,04		

Aus diesen Zahlen geht hervor, dass das specifische Gewicht des gelüfteten Mostes, eben durch die Lüftung, sich von dem des ungelüfteten um 2 bis 4<sup>o</sup> Oechsle unterscheidet, während die Zuckerbestimmung mit Fehling'scher Flüssigkeit nahezu dieselben Zuckergehalte aufweist. Von einem Verschwinden des Zuckers während des Lüftens durch Gährung kann also nicht die Rede sein; eher wurde eine geringe Zunahme der Zuckergehalte beobachtet, welche vielleicht in der durch das Peitschen erheblich gesteigerten Luftcirculation und der dadurch erhöhten Wasserverdunstung ihre Erklärung findet. Dieses Sinken des specifischen Gewichtes ist demnach nur darauf zurückzuführen, dass sich während des Lüftens gewisse Stoffe, welche vorher im Moste gelöst waren, aus diesem ausscheiden. v. Babo spricht die Vermuthung aus, es möchten durch die Luft die Gerbstoffe des Mostes vielleicht sich höher oxydiren und dann, mit den Eiweissstoffen desselben verbunden, die letzteren zur Ausscheidung bringen. Diese Vermuthung gewinnt durch vorliegende Arbeit keinen wesentlichen Halt; nur dass solche Ausscheidungen vorkommen, wird constatirt. Fragt man, woraus dieselben bestehen, so kann bei unseren mangelhaften Kenntnissen von den Eigenschaften der stickstofffreien Extractivstoffe nur von einem Unlöslichwerden gewisser Eiweissstoffe die Rede sein. Ueber die wahre Natur der letzteren wissen wir übrigens ebenfalls nichts. Die Absätze aus gelüftetem Moste, sowie der bei der Lüftung auftretende Schaum sind reich an Eiweissstoffen, welche sich mikroskopisch leicht nachweisen lassen. Die Absätze aus ungelüftetem Moste zeigen sich daran viel ärmer, so weit man überhaupt hierbei von einer quantitativen Schätzung sprechen kann. Abgesehen hiervon, fand der Verf. die Absätze äusserlich sehr verschieden, namentlich was die Form, gleichsam die Structur derselben anlangt. Bei ungelüftetem Moste sind die einzelnen Theilchen der Absätze leicht an einander verschiebbar, während sie bei gelüftetem Moste sich mehr zusammenballen, fast liesse sich sagen verfilzen. Die Farbe der letzteren ist eine hellere.

Bei den vielen Analogien, welche die Wissenschaft in der neueren Zeit zwischen einzelnen Bestandtheilen der Pflanzensäfte und längst bekannten Körpern des thierischen Organismus nachgewiesen hat, vermuthet der Verf. auch hier ein ähnliches Analogon. „Sollten wir es, meint er — immer die Eiweisskörper als wesentliche Träger dieser Ausscheidungen angenommen — nicht vielleicht mit einer ähnlichen Erscheinung zu thun haben, wie sie im Blutplasma uns vor Augen tritt? So gut wir die dem thierischen Albumin und Casein ähnlichen pflanzlichen Eiweissstoffe beobachten, warum könnten wir nicht auch ein Pflanzenfibrin vermuthen dürfen? Das Fibrin als solches kommt im thierischen Organismus nicht vor, wir müssten also in den Pflanzensäften ebenfalls zwei Fibringeneratoren annehmen. Johannes Müller filtrirte Froschblut, indem er es in Zuckerwasser tröpfelte; das Plasma gerann dann viel langsamer. Das Einleiten der Kohlensäure verzögert die Gerinnung des Plasmas gleichfalls. Paraglobulin scheidet sich aus, der andere Fibringenerator bleibt gelöst. Fibrin kann sich nicht bilden. Bei der Gährung bildet sich Kohlensäure, Pflanzenparaglobulin könnte sich in Lösung bleibende fibrinogene Substanz würde eine lei

der Hefe mit Stickstoffnahrung, ein gedeihlicheres Wachsthum derselben, eine vollständigere Vergärung des vorhandenen Zuckers nach sich ziehen. Luftzufuhr befördert die Gerinnung des Plasma, verhindert die Abscheidung des Paraglobulins, resp. bewirkt die Auflösung des schon ausgeschiedenen Antheils des letzteren unter Fibrinbildung.“ Der Verf. will versuchen, die angeregte Frage weiter zu fördern.

Ph. Neumann<sup>1)</sup> bespricht Perret's Gährbottiche zur Bereitung des Rothweins. Presst man die Beeren von weissen oder rothen Trauben aus, so erhält man eine Flüssigkeit ohne bestimmte Farbe; die Gährung in dem von den Schalen getrennten Moste verläuft langsam und es entsteht der wenig gefärbte weisse Wein. Werden die Schalen dagegen nicht vom Moste getrennt, so tritt eine rapidere Gährung ein, und das Produkt, welches dann zugleich die Extraktivstoffe aus dem Marke der Beeren aufgenommen hat, ist der rothe Wein. Also Gährung des vom Marke der Beeren getrennten Traubensaftes giebt weissen, Gährung des Traubensaftes bei Anwesenheit des Markes (von rothen Beeren) giebt rothen Wein. Da der rothe Wein wegen seiner vorzüglichen hygienischen Eigenschaften in Frankreich allgemein dem weissen vorgezogen und letzterer mehr ausnahmsweise consumirt wird, so ist es nach Perret von hoher Bedeutung, diese beiden Produkte von einander getrennt zu erhalten. Bei dem seither üblichen Verfahren der Weinbereitung findet diess aber keineswegs statt. Wird eine Kufe mit Trauben angefüllt, so bilden sich bei der Gährung, indem Hülsen, Kerne und Beeren emporgehoben werden, bald zwei Schichten, nämlich unten eine dünne, flüssige, und oben eine consistentere. Wie Perret beobachtete, differirte in diesen die Temperatur oft um 15° C., und zwar ist sie in den oberen Schichten höher, als in den unteren. In Folge davon muss denn auch der Gährungsprocess oben in anderer Weise als unten verlaufen, und es ist, wenn man die oben angedeuteten Bereitungsweisen des rothen und weissen Weins scharf unterscheidet, einleuchtend, dass man schliesslich ein Gemisch von rothem und weissem Wein erhält. Um bei der Produktion von rothem Wein den Verlauf der Gährung in der ganzen Masse gleichmässig herzustellen, vertheilt Perret in seinen Gährkufen das Mark der Trauben von unten bis oben in parallelen Schichten zwischen dem Saft und erhält somit Mark und Saft in inniger Berührung, was bei dem gewöhnlichen Verfahren (durch Befestigen eines Siebbodens unter der Oberfläche der Flüssigkeit und öfteres Umrühren der Beeren in derselben) nur unvollständig erreicht wird. Er bildet zu dem Ende im Innern der Kufe aus einzelnen, nebeneinander gelegten Holzstäben und darüber gelegten Querstangen, welche in einfacher Weise durch Holzpflocke in ihrer Lage festgehalten werden, mehrere horizontale Lattenböden. Dieselben stehen 25 Centim. von einander ab, werden in dem Verhältnisse eingelegt, als man die Gährbottiche mit den Trauben anfüllt, und hindern das Mark am Aufsteigen nach der Oberfläche.

1) Ph. Neumann, Bayer. Industrie- und Gewerbebl. 1871 p. 93; Polyt. Centralbl. 1871 p. 992; Polyt. Notizbl. 1871 p. 359.

W. v. Babo<sup>1)</sup> theilt die Resultate seiner Versuche über das Alkoholisiren des Mostes mit. Es wurden mit gleichem Moste 10 Eimerfässer gefüllt; fünf Fässern wurden je 2, 4, 6, 8 und 10 Proc. Alkohol zugesetzt; den anderen fünf Fässern wurden je 4, 8, 12, 16 und 20 Proc. Zucker beigegeben. Man wollte sehen, ob das Resultat, da je 2 Proc. Zucker bei der Gährung 1 Proc. Alkohol entsprechen, ein gleiches sei. In der That wurde nach der Gährung in je zwei einander entsprechenden Fässern ungefähr gleich viel Alkohol vorgefunden; der Wein aber zeigte bei Zuckerzusatz neben der Süsse noch eine sehr bemerkbare Säure, ein sicheres Zeichen für den Kenner, dass in diesem Weine unnatürliche Verhältnisse obwalten müssten, während bei dem Weine mit Alkoholzusatz die Säure wie verschwunden schien, und solche sich zu einem lieblichen, harmonisch schmeckenden Weine umgestaltete.

Zur praktischen Ausführung der Most-Alkoholisirung empfiehlt der Verf. Folgendes zu beachten: 1) Der Alkohol muss fuselfrei sein. 2) Man nehme den besten Most, der mindestens 20 Proc. Zucker zeigt; in guten Jahren genügt ein gewöhnlicher Mittelmast. 3) Der Alkohol muss zum Most gesetzt werden, wenn derselbe noch keine Gährungs-Erscheinung wahrnehmen lässt. 4) Um einen süssen Wein zu erlangen, setzt man 10 Proc. Alkohol zu. Eine geringere Menge hat nur verlangsamte Gährung zur Folge, und ein solcher Wein wird nicht zur Ruhe kommen. Eine grössere Menge Alkohol dürfte den Wein zu stark erscheinen lassen; unter gewissen Umständen scheint indess ein niedrigerer oder höherer Alkoholzusatz geboten. 5) Das Mischen des Mostes mit dem Alkohol muss sehr sorgfältig geschehen; am besten wird erst die berechnete Menge Alkohol in das Fass gebracht und darauf der Most aufgefüllt. 6) Als Gährort ist der gewöhnliche Keller zu wählen. Bei zu hoher Anfangstemperatur wird sich trotz hohen Alkoholzusatzes starke Gährung einstellen, und ein Wein von 15—18 Proc. Alkoholgehalt ohne Zucker wird das Ergebniss sein. Die weitere Behandlung des Mostes wird wie diejenige des übrigen Weines sein. Findet man, dass vielleicht bei zu wenig Zuckergehalt des Mostes öfter Nachgärungen eintreten, so wird das Pasteurisiren gute Dienste leisten. Alkoholisirter Most kann in 1½ bis 2 Jahren fertig, d. h. er wird noch süss, hell und dauerhaft in Flaschen füllbar sein. Derselbe kostet nur wenig mehr als der ursprüngliche dünne, säuerliche Wein und wird somit mit grossem Vortheil Verwerthung finden können, da er nach dem Ausspruch von Sachkennern durch diese Behandlung den doppelten Werth erhält. Das Alkoholisiren des Mostes ist nach dem Verf. ein Geheimniss der Weinkeller Frankreichs.

Blankenhorn und Rösler<sup>2)</sup> haben eine umfassende Zusammenstellung über den Alkoholgehalt der verschiedensten Weine veröffentlicht und zugleich von vielen derselben die specifischen Gewichte

1) W. v. Babo, Nach der Weinlaube durch Jahrb. der Pharm. XXXVI p. 47; Polyt. Centralbl. 1871 p. 789.

2) Blankenhorn u. Rösler, Ann. der Oenologie I p. 314; Naturforscher 1871 Nr. 17; Polyt. Centralbl. 1871 p. 727.



angegeben. Wir theilen hier die aus dieser Zusammenstellung für die einzelnen weinbauenden Länder sich ergebenden Durchschnittszahlen mit.

Land		Mittlere Jahrestemperatur Grade nach R.	Alkohol Volumproc.	Specifisches Gewicht
Afrika	Cap, Madeira	16°	19,0	0,9940
	Teneriffa			
Portugal	. . . . .	12°	19,3	0,9966
Spanien	. . . . .	13°	14,3	1,0591
Italien	. . . . .	12°	16,5	—
Griechenland	. . . . .	14°	16,5	1,0044
Kleinasien	. . . . .	13°	14,0	1,0400
Amerika	Californien,	8—14°	6,1	1,0536
	Ohio			
Russland	Krim	8°	10,1	0,9960
	Bessarabien			
Frankreich	. . . . .	10°	10,0	0,9960
Oesterreich	. . . . .	8—9°	11,4	1,0295
Schweiz	. . . . .	8°	9,0	—
Deutschland	. . . . .	8°	10,5	0,9904
Sachsen	. . . . .	7°	7,4	—
Schlesien	. . . . .	7°	5,5	—
Mosel und Saar			9,6	0,9952
Rheingau			10,9	0,9976
Hessen			10,2	0,9938
Pfalz		8°	10,7	0,9950
Franken			11,7	0,9940
Württemberg			11,4	0,9952
Baden			11,8	0,9934

Man erkennt aus dieser Zusammenstellung, dass zwar der Alkoholgehalt der Weine eines Landes mit dessen durchschnittlicher Wärme im Allgemeinen steigt, dass es aber doch viele Abweichungen von dieser Regel giebt, die sich aus der angepflanzten Rebsorte, aus der Behandlungsweise der Reben und des Weines und auch aus der Temperatur derjenigen Jahreszeit, in welcher die Rebe vegetirt, erklären müssen. Eine Zusammenstellung der in Deutschland aus verschiedenen Rebsorten hervorgegangenen Weine zeigt übrigens, dass die so gewonnenen Durchschnitte im Maximum nur um 1 Volumprocent von einander abweichen. Die specifischen Gewichte der Weine neben dem Alkoholgehalt zu kennen, hat besonders deshalb ein Interesse, weil man aus deren Vergleichung mit dem Alkoholgehalt einen Maassstab für den Gehalt eines Weines an Extraktivstoffen gewinnt, also an unvergohrenem Zucker, an Pflanzensäuren und pflanzensauren Salzen etc. Je höher das specifische Gewicht eines Weines bei gleichem Alkoholgehalt ist, um so grösser ist der Gehalt an diesen Bestandtheilen. Ein Blick auf die Tabelle lehrt z. B., dass besonders die spanischen und kleinasiatischen Weine reich an solchen Bestandtheilen sind, während für die deutschen Weine im Allgemeinen das Umgekehrte gilt. Indessen machen die Verff. auf die Lückenhaftigkeit des bis dahin vorhandenen Materials, sowie auf die Unzuverlässigkeit der üblichen Alkoholbestimmungs-Methoden aufmerksam und vermehren zum vorsichtigen Gebrauch der gewonnenen Durchschnittszahlen.

Man empfiehlt ein „neues californisches Gährungsverfahren“<sup>1)</sup>. Die Weingährung nach dem hergebrachten Processe ist in der Regel in mehreren Jahren noch nicht vollendet. Nach dem neuen Verfahren, welches sich dadurch unterscheidet, dass man durch die gährende Flüssigkeit mittelst durchlöcherter Röhren in bestimmten regelmässigen Zwischenräumen Luft in die Flüssigkeit hineintreiben soll, könne der ganze Process in 5 Tagen (? d. Red.) vollendet werden, so dass der Wein schon nach 2 bis 4 Wochen klar und reif ist und von da ab keinen weiteren Gährungsprocess mehr durchmacht.

Zur Erkennung einer Verfälschung des Traubenweins mit Obstwein soll nach Tuchschild<sup>2)</sup> die Differenz des Aschengehaltes beider Weinarten benutzt werden können, da der Obstwein nach zahlreichen Bestimmungen 0,11 bis 0,40 Proc., der Traubenwein höchstens 0,049 Proc. kohlensauen Kalk liefere. H. Hager<sup>3)</sup> bemerkt nun hierzu, dass diese Angabe mit Vorsicht aufzunehmen sei; denn der Kalkgehalt mehrerer Weine (z. B. der Aarweine) erreiche häufig 0,08 Proc. und die platragirten Weine haben nicht selten einen doppelt so grossen Kalkgehalt, besonders wenn der verwendete Gyps reich an kohlensaurem Kalk war. Andererseits liefere der Saft der Birnen und Aepfel höchstens 0,06 Proc. kohlensauen Kalk. Es sei also nicht ersichtlich, warum der Obstwein nothwendig 3 bis 8 Mal reicher daran sein solle, als der Traubenwein.

F. Grimm<sup>4)</sup> (in Erlangen) fand in rohem ungarischen Weinfuselöl von 0,85 spec. Gewicht viel Caprinsäure und wenig Caprylsäure.

J. C. Sticht<sup>5)</sup> analysirte einige Sorten von rohem Weinstein<sup>6)</sup>. Aus den Resultaten der Analyse ist zu ersehen, wie sehr verschieden diese Waare im Handel vorkommt, und die Warnung zu entnehmen, dass man beim Einkauf derselben vorsichtig sein möge.

<i>Blonde Rohweinsteine.</i>		
Weinstein	Weins. Kalk	Bezugsquelle
1) 41,36 Proc.	52,00 Proc.	Spanien
2) 84,60 "	10,40 "	"
3) 34,00 "	33,80 "	Deutschland
4) 84,50 "	7,80 "	"
5) 77,00 "	9,00 "	"
6) 75,00 "	10,40 "	Oesterreich
7) 88,36 "	9,00 "	Messina
8) 84,60 "	7,80 "	"

1) Dingl. Journ. CC p. 247; Chem. Centralbl. 1871 p. 623; Polyt. Notizbl. 1871 p. 352.

2) Jahresbericht 1870 p. 436.

3) H. Hager, Dingl. Journ. CCII p. 312; Polyt. Centralbl. 1871 p. 1124; Deutsche Industriezeit. 1871 p. 398.

4) F. Grimm, Ann. der Chemie u. Pharm. CLVII p. 264; Chem. Centralbl. 1871 p. 492.

5) J. C. Sticht, Vierteljahrsschrift für prakt. Pharm. ~~XXX~~ p. 447; Dingl. Journ. CCI p. 82; Polyt. Centralbl. 1871 p. ~~1124~~ 1121 Nr. 512 p. 86.

6) Vergl. Jahresbericht 1860 p. 388; 184

Weinstein	Rothe Rohweinsteine. Weins. Kalk	Bezugsquelle
1) 90,00 Proc.	4,00 Proc.	Oporto
2) 62,00 "	11,70 "	"
3) 48,00 "	5,25 "	"
4) 71,44 "	7,80 "	"
5) 77,00 "	7,50 "	"
6) 75,00 "	13,00 "	Messina
7) 75,00 "	9,00 "	"
8) 84,60 "	9,00 "	"
9) 82,70 "	7,80 "	"
10) 75,00 "	7,80 "	Oesterreich
11) 39,50 "	5,00 "	Lees (in Nord-Carolina?) (Getrocknete Weinhefe.)
12) 3,60 "	40,00 "	Spanien

Letztere Sorte war wol nichts als getrocknetes Hefenextrakt.

### C. Bierbereitung.

J. Hanamann<sup>1)</sup> stellte eine Reihe von Versuchen an über die Raum- und Gewichtsveränderungen der Gerste beim Malzen. Ob das Malzkorn die Gerste an Umfang übertrifft oder nicht, hängt gar sehr von der Qualität der Gerste, von der Kürze oder Länge der Mälzer und von der Höhe der Temperatur beim Beginn des Darrrens ab. Ein Malz, welches zu viel oder zu wenig „Zuwachs“ beim Malzen erlitten hat, muss als ein minder gutes, die Haltbarkeit des Bieres gefährdendes angesehen werden. Das zum Malzen bestimmte Gerstenquantum erleidet verschiedene Verluste. Der Sortirungsverlust in der Abfallgerste, in den Abschwemmungen ist ein verschieden grosser, nicht minder der Gewichtsverlust, welcher durch unnützes, übermässiges Wachsthum der Gerste auf der Malztenne hervorgerufen wird, und wir besitzen in dieser Beziehung sehr wenig brauchbare und übereinstimmende Angaben, weshalb der Verf. es für nützlich hält, Daten über diesen Gegenstand, welche mit Sorgfalt unter steter Controle erhoben wurden, zu veröffentlichen. Diese Daten beziehen sich auf Malzungsversuche, welche in den Jahren 1868—1869 und 1869—1870 in den böhmischen Brauereien Wittingau, Postelberg, Krumau und Winterberg ausgeführt wurden. Indem wir hinsichtlich der Details dieser Versuche auf unsere Quelle verweisen, theilen wir die von dem Verf. gegebene Zusammenstellung der Resultate nachstehend mit. Aus einem österreichischen Metzen Gerste sind erzeugt worden Malz:

	1868—1869	1869—1870
In Wittingau: Die Gerste wog . .	71,5 Pfd.	72,0 Pfd.
Sie ergab Malz nach dem Volumen .	0,956 M.	0,973 M.
" " nach dem Gewichte .	55,192 Pfd.	56,149 Pfd.
In Postelberg: Die Gerste wog . .	71,0 Pfd.	73,0 Pfd.
Sie ergab Malz nach dem Volumen .	0,943 M.	0,958 M.
" " nach dem Gewichte .	56,738 Pfd.	58,352 Pfd.

1) J. Hanamann, Bierbrauer 1871 Nr. 3; Polyt. Centralbl. 1871 p. 1055.

	1868—1869	1869—1870
In Krumau: Die Gerste wog . . .	71,0 Pfd.	71,7 Pfd.
Sie ergab Malz nach dem Volumen .	0,926 M.	0,987 M.
„ „ „ nach dem Gewichte .	55,189 Pfd.	56,064 Pfd.
In Winterberg: Die Gerste wog . .	71,5 Pfd.	72,0 Pfd.
Sie ergab Malz nach dem Volumen .	0,990 M.	0,994 M.
„ „ „ nach dem Gewichte .	56,484 Pfd.	56,670 Pfd.
Durchschnittl. Gerstengewicht aller Brauereien . . . . .	71,25 Pfd.	72,18 Pfd.
Durchschnittliches Malzgewicht aus 1 Metzen dieser Gerste . . . .	55,20 Pfd.	56,50 Pfd.

Das Gerstengewicht schwankt zwischen 71,0 und 73,0 Pfund per 1 Metzen; das Volum des Malzes bewegt sich innerhalb der Grenzen 0,926 und 0,994, das Gewicht desselben zwischen den Zahlen 55,168 und 58,352. 100 Metzen Gerste gaben in Postelberg im Jahre 1863—1870 95,8 Metzen Darrmalz, den Metzen zu 60,91 Pfd., demnach 58,35 Ctr. Malz. 100 Metzen Gerste gaben in Krumau im Jahre 1868—1869 92,6 Metzen Darrmalz, den Metzen zu 59,6 Pfd., demnach 55,19 Ctr. Malz. In derselben Brau-stätte gaben ein Jahr später 100 Metzen Gerste 98,7 Metzen Malz, den Metzen zu 56,8 Pfd., demnach 56,06 Ctr. Malz. Im ersten Falle gaben 7300 Pfd. Gerste 5835 Pfd. Malz, somit 100 Pfd. Gerste 79,9 Pfd. Malz. Im letzten Falle gaben 7170 Pfd. Gerste 5606 Pfd. Malz, somit 100 Pfd. Gerste 78,2 Pfd. Malz. Im zweiten Falle gaben 7100 Pfd. Gerste 5519 Pfd. Malz, somit 100 Pfd. Gerste 77,7 Pfd. Malz. Innerhalb dieser Grenzen bewegen sich die Malzungsverluste auch der übrigen Brauereien in verschiedenen Jahrgängen und bei verschiedener Manipulation. Meistens begegnet man der Annahme, dass 100 Pfd. Gerste 80 Pfd. Darrmalz liefern, ferner dass, da die rohe Gerste 12 Proc. Feuchtigkeit verlieren würde, der Verlust durch das Malzen eigentlich nur 8—10 Proc. betrage, und dieser Verlust sich auf den Quellstock mit  $1\frac{1}{2}$  Proc., auf die Tenne mit 3 Proc. und auf die Keime mit  $3\frac{1}{2}$  Proc. vertheile. Allein wir sehen, dass der Malzungsverlust keine constante Grösse ist. Er kann 7 Proc., er kann aber auch 12 Proc. betragen, eine Grösse, die aller Beachtung werth ist und uns ins Gedächtniss ruft, trockene, sehr gute, mehreiche, nur sortirte, nicht übermässig gekeimte und gequellte, kurz rationell behandelte Gerste zur Biererzeugung zu verwenden.

V. Griessmayer<sup>1)</sup> fand in dem Hopfen Rohzucker und zwar in Schwetzingen Hopfen das ansehnliche Quantum von 3,7 Proc.

Im Jahr 1869 wies Jicinsky<sup>2)</sup> auf die Anwendung des Vacuum zum Abkühlen von Bierwürze hin, doch litt das von ihm vorgeschlagene Verfahren an verschiedenen Mängeln, so dass es sich in der Praxis keinen Eingang verschaffen konnte. Zweckmässiger scheint nach A. Caspary<sup>3)</sup> die nachstehend beschriebene Methode, die ohne Veränderung der jetzigen Einrichtungen in Brauereien versucht werden kann. Die zur Aus-

1) V. Griessmayer, Bayer. Bierbrauer 1872 Nr. 1 p. 14.

2) Jahresbericht 1869 p. 461.

3) A. Caspary, Deutsche Industriezeit. 1871 p. 437.

führung derselben nöthige Einrichtung besteht aus einem Cylinder, der ein ganzes Gebräu fasst und zwischen Kühlschiff und Gährkeller aufgestellt wird. Die Wände desselben müssen dem äussern Druck einer Atmosphäre Widerstand leisten können und sein Ende ist mit einer Luftpumpe zu verbinden. Die auf gewöhnlichem Kühlschiff bereits bis zur Lufttemperatur abgekühlte Bierwürze kann unter Zurücklassung des Kühlgelägers in den Cylinder und aus diesem in den Gährkeller laufen, es ist also dadurch bei richtiger Aufstellung keine Vermehrung der Arbeit veranlasst. An den Cylinder ist ein Thermometer anzuschrauben und Reinigung durch Dampf oder Wasser vorzusehen. In Sommernächten kann die Würze an der Luft immer auf  $24^{\circ}$  abgekühlt werden, durch Evacuation braucht also nur die weitere Abkühlung bis auf  $8^{\circ}$  C. bewirkt zu werden. Es sind also bei 1000 Kilogr. abzukühlender Würze denselben  $1000 \times 16 = 16,000$  Calorien zu entziehen und da 1 Kilogr. Wasser zur Verdampfung 550 Calorien absorbiert, so sind

zu dem Ende  $\frac{16,000}{550} = 29,09$  Kilogr. Wasser zu verdampfen. Der

Dampf von dieser Wassermenge wird bei der zur Rechnung benutzten Temperatur von  $10^{\circ}$  C. einen Druck von 9,2 Millim. Quecksilber ausüben und das 105,830fache von deren Volumen, also 3078 Kubikmtr. Raum einnehmen. Da die Spannkraft, welche bei dieser Temperatur des Dampfes nur  $\frac{1}{80}$  Atmosphäre beträgt, füglich ausser Rechnung gelassen werden kann, so ist also zur Abkühlung von 1 Kubikmtr. über demselben ein luftleerer Raum von 8078 Mtr. Höhe herzustellen und also, da der Druck einer Atmosphäre auf 1 Qdmt. 10,331 Kilogr. beträgt, zur Abkühlung von  $22^{\circ}$  auf  $8^{\circ}$ , also um  $16^{\circ}$  C., ein Kraftaufwand von 81,808,052 Kilogr.-Mtr. erforderlich. Da eine Calorie 422 Kilogr.-Mtr. entspricht, so sind dazu

75,009 Calorien erforderlich, zu deren Erzeugung  $\frac{75,009}{550} = 136,1$  Kilo-

gramm. Wasser zu verdampfen wären, was einen Kohlenaufwand von 27 Kilogr. bedingt. Hiergegen ist das Kohlenquantum, welches im Braukessel zur Verdampfung obiger 29 Kilogr. Wasser erforderlich gewesen wäre, mit  $5\frac{4}{5}$  Kilogr. in Abzug zu bringen, so dass effectiv nur  $21\frac{1}{5}$  Kilogr. zu verwenden sind. Es ist dies, wenn auch wegen Kraftverlust das doppelte oder dreifache Kohlenquantum erforderlich sein sollte, immer ein günstiges Resultat gegenüber der Kühlung mittelst Eis, wovon bei dessen latenter

Wärme von 79 zur Erreichung desselben Zweckes  $\frac{16,000}{79} = 202$  Kil. erforderlich sind.

In der Dampfbierbrauerei der Gebr. Schmeisser in Tennstadt, Thüringen, ist vom Techniker Gerber für den continuirlichen Betrieb ein neu construirter Dampfbrauapparat nach dem Gassauer'schen System <sup>1)</sup> aufgestellt worden. Dieser Apparat besteht, wie A. Haberzettl <sup>2)</sup>

1) Jahresbericht 1857 p. 305; 1858 p. 410.

2) Bayer. Bierbrauer 1871 Nr. 7 p. 106; Polyt. Centralbl. 1871 p. 663; Deutsche Industriezeit. 1871 p. 257.

mittheilt, aus fünf Bottichen und einem Kessel, und zwar aus einem Maischbottich mit Maischapparat und zwei Ablassventilen, zwei Läuterbottichen mit Siebboden und Ablassrohr, einem Bottich zum Kochen des Hopfens mit Sieb- und Ablassrohr, einem Bottich für das Nachgusswasser mit Ablassrohr und Brause und endlich einem Kessel von Gussstahl, der nach Art eines Dampfkessels construiert und armirt und dessen ziemlich weites Mannloch mit einer starken, sauber eingeschliffenen Messingplatte mittelst einer Pressschraube dampfdicht verschliessbar ist. Der Kessel ist zugleich als Monte-jus eingerichtet, damit man die fertig gekochte Würze ohne Anwendung einer Pumpe auf die Kühle heben könne. Eine Dampfleitung nach den verschiedenen Bottichen hin, die ihrerseits mit der Dampfleitung des Betriebsdampfkessels für den Motor in Verbindung steht, vollendet das Ganze. Die Bottiche sind in dem 25' hohen Sudhause in der Weise staffelförmig aufgestellt, dass auf der obersten Staffel der Maischbottich und der Bottich für das Nachgusswasser stehen. Auf der zweiten Staffel stehen, etwas unter den Maischbottich untergeschoben, die beiden Läuterbottiche. Auf der dritten Staffel befindet sich der Hopfenkocher. Der Bierdampfkessel hat seine Aufstellung neben dem Betriebsdampfkessel für den Motor in einem besondern Kesselhaus neben und unter dem Hopfenkocher erhalten. — Mit diesem Apparat wird in folgender Weise gearbeitet. Beim Beginn der Arbeit erhält der Maischbottich das für eine Einmaischung erforderliche Malzschrot nebst kaltem Wasser. Unter stetem Gang der Maischmaschine lässt man nun so lange Dampf einströmen, — der von dem Betriebsdampfkessel bezogen werden muss, da sich noch keine Würze im Bierdampfkessel befindet, — bis die Maische auf die erforderliche Temperatur gebracht ist. Die Maische wird dann in einen der tiefer stehenden Läuterbottiche abgelassen, durch Einleitung von Dampf auf die für die Verzuckerung günstigste Temperatur gebracht, dann der Bottich bedeckt und sein Inhalt der Verzuckerung überlassen. Sogleich beginnt in derselben Weise die zweite Einmaischung. Nach Beendigung dieser wird der Dampf in das für den Nachguss bestimmte Wasser geleitet und dieses zum Kochen gebracht, während dessen aber die Würze nach dem Hopfenkocher abgelassen. So wie die Vorderwürze aus dem Läuterbottich abgelaufen ist, schreitet man zum Nachguss, dirigirt aber den Dampf nach dem Hopfenkocher, dessen Inhalt nach beendetem Kochen in den Bierdampfkessel abgelassen wird. Die Würze im Kessel kommt durch lebhaft unterhaltenes Feuer bald zum Sieden und liefert von da ab ausschliesslich den Dampf für die folgenden Brauoperationen, die mit der dritten Einmaischung beginnen. Selbstverständlich müssen sich alle die verschiedenen Brauoperationen gegenseitig die Hand reichen. Die Erfahrung hat gelehrt, dass das Einmaischen, dann die Verzuckerung und das Ablaufen der Würze nach dem Hopfenbottich zusammen in 2 bis  $2\frac{1}{2}$  Stunden bewirkt sein kann. Es hat denn auch nach 2 bis  $2\frac{1}{2}$  Stunden eine neue Einmaischung nachzufolgen. Sobald sich die Würze im Dampfkessel vollkommen geschieden hat, was man an dem Wasserstandsglase deutlich beobachten kann, wird die Dampfleitung geschlossen und der Inhalt des Kessels durch Oeffnen des Monte-jus-Rohres einer der Kühlen zugeführt, deren vier vorhanden sein

müssen. Ein solcher für 20 Eimer Bier pro Sud construirter Apparat, welcher nur ungefähr 650 Thlr. kostet, kann bei einem continuirlichen Betrieb in 24 Stunden mindestens  $10 \times 20 = 200$  Eimer Bier, mithin in 300 Arbeitstagen 60,000 Eimer Bier liefern. Derartige Apparate sollen grosse Vortheile und zwar besonders eine sich über die ganze Anlage erstreckende höchst bedeutende Ersparniss an Anlage- und Betriebskapital gewähren.

Wegen der bekannten Uebelstände, welche die hölzernen Gährgefässe darbieten, hat wol zuerst der Brauereibesitzer Gabriel Sedlmayr in München vor einigen Jahren einen Versuch mit einem gläsernen Gährgefäss angestellt, worüber früher <sup>1)</sup> berichtet wurde. Die Versuche über die Verwendung von Glas zu Gährbottichen sind nun nach dem „Bayer. Bierbrauer“ <sup>2)</sup> von der Dreher'schen Brauerei zu Schwechat fortgesetzt worden und ist es gelungen, einen erwünschten Grad der Dauerhaftigkeit der gläsernen Gährgefässe zu erzielen, so dass man, nachdem man anfänglich probeweise vier gläserne Bottiche hergestellt hatte, jetzt eine ganze Gährkeller-Abtheilung damit ausgerüstet hat. Die hierbei angewendeten Glasbottiche sind bedeutend kleiner als die Sedlmayr'schen. Ihre Bodenfläche misst 1,6 Mtr. im Qdt. und ihre Tiefe beträgt 1,5 Mtr.; sonach ist ihr Kubikinhalt 3,84 Kubikmtr. oder 23 bayrische Eimer. Mit Berücksichtigung des nöthigen Steigraumes dienen hierfür 20 Eimer, statt der Sedlmayr'schen 80 Eimer. — Als taugliches Glas wurde nur das belgische Fabrikat befunden; das böhmische hat sich bisher als zu spröde erwiesen. Die einzelnen Tafeln, welche je eine ganze Wand- oder Bodenfläche bilden, besitzen eine Dicke von 15 Millim. Bei dem Bau der Bottiche wurde, in Anbetracht, dass die Bodenplatten den am meisten gefährdeten Theil bilden, auf die Adjustirung dieser besondere Aufmerksamkeit verwendet. Zur Sicherung der Bodenplatten werden dieselben nicht direct auf Mauerwerk, sondern auf Guss-eisenplatten gelegt, welche gegen die Mitte zu 30 bis 40 Millim. Vertiefung und am Rand einen 40 Millim. hohen, aufrecht stehenden Rand haben, während an der untern Fläche, von der Mitte ausgehend, Rippen zur Verstärkung des Tragvermögens angesetzt sind. Auf der Gussplatte wird vor dem Einlegen der genau passenden Glasbodenplatte Cementbrei gegossen. Damit nicht bei dem Auflegen der Glasplatten Luftblasen eingeschlossen werden, ist in die Gussplatte, gleichmässig vertheilt, auf je 900 Qdctmtr. ein 6 bis 7 Millim. weites Loch gebohrt. Die so adjustirte Bodenplatte wird alsdann auf dem Sockelmauerwerk zurecht gelegt und solid untermauert.

W. Schultze <sup>3)</sup> veröffentlicht eine längere Abhandlung über die Einflüsse der secundären Extraktbildung in gährenden Maischen. (1. Secundäre Extraktbildung und Attenuationsverhältnisse der Maischwürzen. 2. Vorausberechnung der Alkoholausbeute. 3. Ermit-

1) Jahresbericht 1866 p. 443; 1867 p. 485.

2) Bayer. Bierbrauer 1871 Nr. 2; Dingl. Journ. CCI p. 84; Bayer. Industrie- und Gewerbebl. 1871 p. 190; Hess. Gewerbebl. 1871 p. 246; Polyt. Notizbl. 1871 p. 218; Deutsche Industriezeit. 1871 p. 245.

3) W. Schultze, Dingl. Journ. CCI p. 438—461.

telung der Einflüsse der Kartoffeln auf die Schwankungen der Alkoholausbeute. 4. Unregelmässigkeiten der Saccharometeranzeige. 5. Deutsche Dickmaischbereitung.)

Die im letzten Jahresberichte <sup>1)</sup> bereits kurz angeführte Untersuchung von L. Utz über die Vergährbarkeit der Milchsäure <sup>2)</sup> sei nun, in Anbetracht der Wichtigkeit des Gegenstandes, ausführlicher geschildert. Es ist eine dem Brauer wol bekannte Thatsache, dass schon sehr bedenklich milchsaure Würzen sich im Verlaufe der Gährung zur grossen Beruhigung des Producenten zusehends bessern, so dass an dem fertigen Biere selbst von dem mit der Sache Vertrauten schwerlich eine Abnormität wahrgenommen werden kann. Ob diese Genesung des Bieres im Gärbottich nur eine scheinbare ist, oder ob der Milchsäuregehalt wirklich verringert wird, darüber liegen bis jetzt keine Untersuchungen vor. Der Verf. hat nun zur Entscheidung dieser Frage folgende Versuche angestellt.

Es wurde zunächst aus Rohrzucker nach dem Verfahren von Bensch (mit Zusatz von Zinkoxyd schon während der Gährung) reine Milchsäure dargestellt. 11676 Grm. derselben, so wie man sie nach dem Eindampfen auf dem Wasserbade erhalten hatte, wurden mit Wasser auf 75 Kubikcent. verdünnt, und die so erhaltene Milchsäurelösung in drei gleiche Portionen von je 25 Kubikcentimetern getheilt. Die eine dieser Portionen wurde zur Bestimmung des Milchsäuregehaltes mit Zinkoxyd gekocht, filtrirt, eingedampft, der Rückstand bei 110° C. ausgetrocknet und gewogen. Man erhielt 6,109 Grm. milchsaures Zinkoxyd ( $\text{ZnO}, \text{C}_6\text{H}_5\text{O}_5 + \text{HO}$ ), dessen Reinheit durch die Analyse bestätigt wurde. Daraus ergibt sich, dass die 25 Kubikcent. Milchsäurelösung 3,702 Grm. Milchsäurehydrat ( $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_6$ ) enthielten. Die zweite Portion der Milchsäurelösung fügte der Verf. nun zu 500 Kubikcentimetern einer auf 8,5 Proc. Extraktgehalt verdünnten frischen Würze aus einer Münchener Brauerei, versetzte mit 5 Kubikcent. kräftige Hefe und überliess die Mischung alsdann bei 17° C. der Gährung. Neben der Milchsäure versetzten Würze liess man eine genau gleiche Probe derselben Würze, welcher keine Milchsäure zugesetzt war, gähren, und dieser Probe wurde, nachdem sie vergohren und die Hefe abfiltrirt war, die dritte Portion der Milchsäurelösung zugesetzt, so dass also die Milchsäure hier die Gährung nicht mit durchzumachen hatte. Die Gährung der mit Milchsäure versetzten Würze ging sichtbar weniger rasch von statten, als die der reinen Würze. Nachdem dieselbe sich indess beruhigt hatte, zeigten beide Flüssigkeiten gemäss einer Destillationsprobe nur eine unbedeutende Verschiedenheit in der Attenuation. In der reinen Würze fanden sich nach der Vergährung 2,53, in der mit Milchsäure versetzten 2,37 Proc. Alkohol.

Beide Proben wurden nach dem Filtriren mit Zinkoxyd gekocht, von dem überschüssigen Zinkoxyd abfiltrirt, auf 65 Kubikcent. eingeeengt und

1) Jahresbericht 1870 p. 475.

2) L. Utz, Bayer. Bierbrauer 1870 Nr. 8 u. 10; Polyt. Centralbl. 1870 p. 1709; Chem. Centralbl. 1871 p. 205.



weiter unter Verschluss behufs der theilweisen Ausscheidung des milchsauren Zinkoxydes durch Krystallisation eine Woche lang sich selbst überlassen. Der Verf. sammelte alsdann die ausgeschiedenen Krystalle sorgfältig und brachte sie auf einen reinen trockenen Ziegel. War schon, als die Krystalle sich noch in den Flüssigkeiten befanden, leicht wahrzunehmen, dass die Menge derselben in dem Versuche, wo die Milchsäure die Gährung mit durchgemacht hatte, weitaus zurück stand, so wurde diese Verschiedenheit nach der Separation der Krystalle noch um so auffälliger. Nachdem die noch anhaftende Mutterlauge aufgesaugt, und die Krystalle gehörig abgetrocknet waren, betrug ihr Gewicht in beiden Versuchen:

die Milchsäure nach der Gährung zugesetzt	3,162 Grm.
„ „ vor „ „ „	0,668 „

Es können diese Zahlen keine andere Bedeutung haben, als den in den Versuchen selbst leicht anschaulich gemachten Unterschied einigermaassen wiederzugeben. Die in der Probe, bei welcher die Milchsäure vor der Gährung zugefügt ward, erhaltene Salzmenge betrug nur zwischen einem Viertel und einem Fünftel der im Parallelversuche beobachteten, so dass offenbar, da beide Proben ganz gleich behandelt waren, und auch die Vergärungen nahezu übereinkamen (obwol die milchsaure Würze langsamer vergohr), ein grosser Antheil der zugefügten Milchsäure bei der Gährung verschwunden war. Die der einen Probe nach der Gährung zugefügte Milchsäure konnte, nach der obigen directen Bestimmung, 6,109 Grm. Zinksalz liefern. In der bei diesem Versuche resultirenden Mutterlauge, ca. 65 Kubikcent. betragend, blieben also  $6,109 - 3,162 = 2,947$  Grm. des milchsauren Salzes gelöst. Von reinem Wasser würden dieselben, da 1 Gewichtstheil milchsaures Zinkoxyd bei gewöhnlicher Temperatur 58 Gewichtstheile Wasser zur Lösung erfordert, etwa 171 Kubikcent. beansprucht haben. Das milchsaure Zinkoxyd erwies sich also im Würzeextrakt bedeutend leichter löslich, als in reinem Wasser. Da in den beiden verglichenen Proben nahezu dieselbe Menge des Zinksalzes in Lösung zurückgehalten sein musste, so kann man auch noch einen annähernden Schluss auf die in der vergohrenen Flüssigkeit noch vorhandene Milchsäure machen, wie auch, da die der Würze zugefügte Quantität Milchsäure bekannt ist, auf den vergohrenen Antheil derselben.

Es waren auskrystallisirt	0,668 Grm.
in Lösung zurückgehalten	2,947 „
	<u>3,615 Grm. milchsaures Zinkoxyd.</u>

Diese entsprechen 2,19 Gramm. Milchsäurehydrat, während die 25 Kubikcent. verdünnte Milchsäure, welche der Würze zugefügt wurden, 3,70 Grm. Milchsäurehydrat enthielten. Es wären also  $3,70 - 2,19 = 1,51$  Grm. des letzteren im Verlaufe der Gährung verschwunden, oder von der Milchsäure gingen  $\frac{100(3,70 - 2,19)}{3,70} = 31$  Proc. verloren.

Mehrfache Wiederholungen dieses Versuches mit wechselnden Mengen zugefügter Milchsäure ergaben ähnliche Zahlenresultate.

Es unterliegt nach diesen Ergebnissen wol keinem Zweifel, dass ein in der gährenden Würze sich vorfindender Milchsäuregehalt, wenigstens unter den Verhältnissen, wie sie in der Praxis obwalten, in Mitleidenschaft gezogen wird, und hieraus erklärt sich denn die Eingangs erwähnte Erfahrung bezüglich der selbstthätigen Aufbesserung saurer Würzen während der Gährung in sehr einfacher Weise.

Der Verf. theilt noch einen Versuch mit, in welchem die Milchsäure, statt mit Würze, mit reinem Wasser und Hefe zusammen gebracht wurde. In einer Mischung, bereitet aus 3,702 Grm. Milchsäurehydrat, 500 Kubikcent. Wasser und einer nicht näher angegebenen Quantität Hefe, fand der Verf., nachdem sie eine Woche lang gestanden hatte, durch Abdestilliren eines Theiles und Bestimmung des specifischen Gewichtes des Destillates 1,993 Grm. Alkohol. Dieser Alkohol stammte offenbar zum Theil von der zugefügten Hefe her, welche bekanntlich, für sich allein mit Wasser in Berührung, eine geringe Menge Alkohol erzeugt; seine Menge war jedoch nach der Ansicht des Verf. für diese alleinige Quelle zu bedeutend. Der Verf. wagt indess nicht zu behaupten, dass der etwaige Ueberschuss an Alkohol aus der Milchsäure entstanden ist, obgleich ein Parallelversuch mit reinem Wasser nur eine auf dem angegebenen Wege nicht mehr zu bestimmende Alkoholmenge ergab. Ist übrigens eine Rückbildung von Milchsäure in Zucker unter den bei der Gährung obwaltenden Verhältnissen möglich, so hat natürlich eine Alkoholbildung aus derselben keine Schwierigkeit, und diese beiden Fragen fallen eigentlich vollständig zusammen.

A. Vogel<sup>1)</sup> (in München) bespricht die Bedeutung der Kohlensäure und Milchsäure im Biere. Die Qualität und Haltbarkeit des Bieres sind bedingt durch die zweckmässige Anlage, Einrichtung und Behandlung der Lagerkeller. Schon längst hat man die Bedeutung der Kellertemperatur richtig erkannt und diesem Umstande die grösste Aufmerksamkeit durch Anwendung ergiebiger Eisvorräthe zugewendet. Neben der Erhaltung einer geeigneten Temperatur besteht aber noch eine andere Eigenthümlichkeit der Keller, welche auf die Conservirung des Bieres Einfluss ausübt, diess ist die Beschaffenheit der Kellerwandungen, — eine Art des Einflusses, die bis jetzt noch wenig Berücksichtigung erfahren hat. Es ist schon wiederholt beobachtet worden, dass in neugebauten Kellern mit locker aufgesetztem Spund in Lagerfässern aufbewahrte Biere sich nicht so gut conserviren, als in anderen schon längere Zeit benutzten Kellerräumen. Der unlängst (Aug. 1871) verstorbene Professor Kaiser hat dem Verf. mehrere Beispiele von Bierverderbniss in neuen Kellern mitgetheilt, wobei jeder andere Grund der Verderbniss ausgeschlossen bleiben musste. Derselbe Zymotechniker hatte Gelegenheit zu beobachten, dass in einem neuen Keller auch ein sehr starkes Bier, welches unter anderen Umständen mit Sicherheit bis zum Wiederbeginn des Brauens

<sup>1)</sup> A. Vogel, Bayer. Industrie- und Gewerbebl. 1871 p. 173; Polyt. Centr. 1871 p. 1241; Polyt. Notizbl. 1871 p. 263; Fürther Gewerbezeit. 1871 p. 78.

aufbewahrt werden konnte, sich ausnahmsweise nur bis Anfangs Juni im geeigneten Zustande erhalten liess. Die bisher beobachteten Beispiele einer verfrühten Verderbniss des Bieres in neugebauten Kellern beziehen sich, so viel dem Verf. bekannt, auf Keller der Münchener Gegend, woselbst die Auf- führung der Gebäude und somit auch der Keller fast ausschliesslich aus gebrannten Ziegeln und Vertünchen der Mauern mit Kalk geschieht. Es muss vorläufig unentschieden bleiben, ob in neuen Felsenkellern, welche in Granit oder Sandstein eingesprengt sind, ähnliche Erscheinungen wahrgenom- men werden konnten. Ausserdem gehört noch die Beobachtung hierher, dass in neugebauten Räumen, wo der Uebertritt der Kohlensäure zum kaustischen Kalk vor sich geht, die Atmosphäre stets eine schwach alkalische Reaktion zeigt.

Wenn nun die Thatsache feststeht, dass in neugebauten, mit Kalkwänden versehenen Kellern das daselbst lagernde Bier vor der Zeit dem Verderben entgegengeht, so liegt es nahe, eine ausreichende Erklärung für diese eigen- thümliche Erscheinung aufzusuchen. Dass die Feuchtigkeit, welche in neu- gebauten Räumen herrscht, nicht als Ursache dieser Bierverderbniss betrachtet werden könne, bedarf wol kaum der Erwähnung, da eine Flüssigkeit, welche, wie das Bier, durchschnittlich über 70 Proc. Wasser enthält und ausserdem in verschlossenen Fässern der feuchten Atmosphäre wenig Oberfläche dar- bietet, von der im Lokale befindlichen Feuchtigkeit nicht wol in so auffallen- dem Grade beeinflusst werden kann. Es bleibt somit nur die Annahme übrig, dass in der allmäligen Carbonisation der Kalkwände die wahre Ursache der schnellen Zersetzung des Bieres in den Kellern oder Neubauten zu suchen sei. Selbstverständlich ist der Kalkbewurf der frisch getünchten Wände äusserst begierig nach Kohlensäure und entzieht somit dem Biere, auch dann, wenn es in locker verschlossenen Fässern aufbewahrt liegt, schnell die Kohlensäure, d. h. das Bier verliert weit rascher seinen Kohlensäuregehalt, als diess unter anderen gewöhnlichen Umständen der Fall sein würde. Durch diese be- schleunigte Absorption der Kohlensäure ist aber als nothwendige Folge ein vermehrtes Nachdringen der atmosphärischen Luft bedingt, welche mit dem Biere in Berührung tretend, vermöge ihres Sauerstoffgehaltes die Essigsäure- bildung in demselben wesentlich begünstigt. Obschon die hier erwähnte Ansicht grosse Wahrscheinlichkeit für sich hat, so schien es doch von Interesse, derselben durch directe Versuche experimentelle Bestätigung zu verleihen.

Zwei Porcellanschalen von gleichem Durchmesser und Inhalt wurden je mit 300 Kubikcentim. Bier bis über die Hälfte gefüllt. Die eine derselben brachte Verf. auf einem Glasdreifusse über ein Gefäss mit benetztem Kalk- hydrat, so dass die mit Bier gefüllte Schale etwas über die Oberfläche des Kalkbreies hervorragte. Der ganze Apparat befand sich unter einer Glas- glocke, welche auf 3 Steine gestellt war, um der Luft von unten herein freien Zutritt zu gestatten. Die andere Schale war ganz in gleicher Weise auf einen feuchten Schwamm gestellt worden, um jeden Unterschied des Feuchtig- keitgrades in der Atmosphäre zu vermeiden. Nach 2 Tagen zeigte sich schon zwischen den beiden Arten der Aufstellung des Bieres insofern ein Unterschied, als das über dem Kalk befindliche Bier ein weit trüberes Ansehen gewonnen

hatte, als das in der anderen Schale nicht über Kalk aufgestellte Bier. Nach dem Verlaufe noch eines Tages wurde die Säurebestimmung in beiden Bieren in der bekannten Weise mit Normal-Natronlauge vorgenommen; es ergab sich zwischen beiden ein wesentlicher Unterschied in der Säuremenge, indem das über Kalk befindliche Bier eine im Vergleiche weit überwiegende Menge zeigte. Setzt man die in dem nicht über Kalk aufgestellten Biere enthaltene Menge = 100, so betrug die Säuremenge des über Kalk gestandenen Bieres 277; es war somit durch Einwirkung des umgebenden Kalkes die Säurebildung nahezu um das Dreifache vermehrt worden. In einem anderen Versuche war Bier durch längeres Schütteln in einer Flasche von seinem Kohlensäuregehalt grösstentheils befreit worden. Von dem frischen wie von dem geschüttelten Biere waren je 300 Kubikcent. in gleich grossen Porcellanschalen neben einander aufgestellt. Nach Verlauf einiger Tage ergab die Untersuchung auf den Säuregehalt mittelst Normalnatronlauge, dass die Säuremenge im frischen und in dem von Kohlensäure durch Schütteln befreiten Biere im Verhältniss von 100:181 stand.

Derselbe Vorgang findet bei Kellern der Neubauten, wenn auch unter minder beeinflussenden Umständen, wie solche der Versuch geboten, im Grossen statt. Es scheint hiernach keinem Zweifel mehr zu unterliegen, dass in der rascheren Entziehung der Kohlensäure durch die Wandungen der Hauptgrund zu suchen ist, wesshalb in neugebauten Kellerräumen lagernde Biere eine verhältnissmässig so geringe Haltbarkeit zeigen. Man darf die im Biere gelöste Kohlensäure als das beste Schutzmittel gegen das Sauerwerden des Bieres betrachten, sie ist es vorzugsweise, welche den zersetzenden Zutritt der Atmosphäre verhindert. Sobald das Bier den letzten Kubikcentim. Kohlensäure ausgehaucht hat, endigt, wenn man so sagen darf, die eigentliche Lebensthätigkeit des Bieres, es hat nun seine eigenthümliche Natur verloren und es beginnt von da an eine Reihe von Processen, welche dem Verfallen einer aus dem Lebensverbände getretenen Pflanze nahestehen. Für die Güte des Bieres giebt es keinen Stillstand; es gleicht einem lebenden Wesen, es bildet sich allmählig zur höchsten Vollkommenheit aus, und geht ebenso zurück, sobald es diese erreicht hat. Hierin liegt eine gewisse Art der Berechtigung für die ziemlich verbreitete Ansicht, welche das Bier weniger als ein rein chemisches Produkt, hervorgegangen aus einer Reihe chemischer Processe, betrachtet, sondern vielmehr in dem fertigen Biere ein durch vegetabile lebendige Thätigkeit entstandenes Produkt erkennt, — ein Produkt, auf dessen gelungene Darstellung die geeigneten Mittel der Kunst, sowie die Errungenschaften der Wissenschaft zwar allerdings einen wesentlich fördernden Einfluss ausüben, dessen Gedeihen aber fast nicht sicherer verbürgt erscheint, als das Aufgehen eines in die Erde gelegten Samens. (? D. Red.) Es dürfte im Anschlusse an die besprochene Bedeutung der Kohlensäure für die Haltbarkeit des Bieres hier der Ort sein, noch einige Bemerkungen über den Milchsäuregehalt des Bieres beizufügen. Bekanntlich giebt es kein Bier, welches nicht in grösserer oder geringerer Menge Milchsäure enthielte. Man kann sich von diesem Gehalte leicht überzeugen, wenn man Bier im lebhaften Kochen bis ungefähr zur Hälfte verdampfen lässt, wodurch

Kohlensäure und Essigsäure verflüchtigt werden, und nun auf den Gehalt an Säure prüft; stets wird alsdann noch eine saure Reaktion bemerkbar sein, welche nach vorhergegangener Entfernung der beiden flüchtigen Säuren, Kohlensäure und Essigsäure, nur von Milchsäure (Doch wol auch von Bernsteinsäure! D. Red.) herrühren kann. Diess ist aber auch ganz einleuchtend, wenn man die bekannte Thatsache berücksichtigt, dass Gerstenschrot, mit heissem Wasser übergossen, sogleich eine sauer reagirende Flüssigkeit darbietet, die Säure ist Milchsäure und zwar ohne eine Spur der Beimischung von Essigsäure. Der Milchsäuregehalt des Gerstenschrotauszuges beträgt nach zahlreichen nahe übereinstimmenden Versuchen 14 Tausendtel. Das man in dem fertigen Biere niemals die hier angegebene Menge von Milchsäure findet, erklärt sich einfach aus der Erfahrungsthat, dass durch das Hopfensieden der Milchsäuregehalt auf die Hälfte und darunter, d. h. auf 7 und 5 Tausendtel vermindert wird. Man erkennt hieraus, dass die Milchsäure kein zufälliger Bestandtheil, noch weniger aber eine Verunreinigung des Bieres ist, wie diess mitunter angenommen wurde, sie ist vielmehr ein wesentlicher, nie fehlender Bestandtheil des Bieres, und ihre Rolle eine sehr wichtige. Durch sie wird die Lösung der Proteinstoffe bedingt und die Neubildung an Hefe vermittelt, ohne welche die Bierbrauerei überhaupt nicht möglich wäre. Ganz und gar verschieden von dem Milchsäuregehalt des Bieres ist das Vorkommen der Essigsäure im Biere. Letztere Säure ist keineswegs wie die Milchsäure ein nie fehlender ursprünglicher Begleiter des Bieres, sie kommt vielmehr nur ausnahmsweise in einer weit späteren Periode vor und kann in den meisten Fällen nicht mit Bestimmtheit nachgewiesen werden. Die Essigsäurebildung tritt immer erst durch Umsetzung des Alkohols auf und bezeichnet daher den Eintritt der beginnenden Zersetzung. Ein geringer Gehalt von Essigsäure im Biere ist hinreichend, dasselbe für den Gaumen des Consumenten unangenehm, ja ungeniessbar zu machen, während die Milchsäure in verhältnissmässig weit grösseren Mengen auf den Geschmack nicht in der Art alterirend wirkt; der Milchsäuregehalt des Bieres innerhalb gewisser Grenzen wird sogar, wie bekannt, von Kennern unter Umständen als eine Erhöhung des Wohlgeschmackes betrachtet.

Das Tannin wird seit einigen Jahren<sup>1)</sup> zur Anwendung in der Bierbrauerei warm empfohlen. Es besitze alle Eigenschaften (?? D. Red.) des Hopfengerbstoffes, von welchem man weiss, dass auf seiner Anwesenheit in den Blättern der Hopfendolde wesentlich die klärenden und conservirenden Eigenschaften des Hopfens beruhen. Ein Zusatz von 15 Grm. Tannin, welches einen Werth von  $1\frac{1}{2}$  Sgr. besitzt, wirkt eben so klärend und läuternd auf das Bier, wie 1 Pfund bester Hopfen. Es liefert das Tannin, welches vor seiner Anwendung in der 8- bis 10fachen Menge warmen Wassers gelöst und dann der Würze zugesetzt wird, während des Kochens eine vollständige Klärung und auf dem Kühlschiffe einen schnell sich abscheidenden, festen Kühlschamm. Der Hopfen kann demzufolge in allen den Fällen, in

1) Bierbrauer 1871 Nr. 1; Dingl. Journ. CC p. 424; Polyt. Notizbl. 1871 n. 202.

welchen man, auf dessen Aroma und Bitterstoff verzichtend, ein süßes, weiniges Bier herstellen will, vollständig und mit Vortheil durch Tannin ersetzt werden, und die Anwendung dieses neuen Klärungsmittels bahnt die Fabrikation ganz neuer, hopfenfreier Biersorten an und überhebt den Brauer der Anwendung der (ebenfalls durch ihren Gehalt an Gerbstoff wirkenden) Späne und aller sonstigen Klärstoffe. Mit der Anwendung des Tannins wird aber in der Bierbrauerei eine ganz neue Epoche hervorgerufen, die als Zielpunkt die Darstellung der sogenannten Lusacbiere besitzt.

Zum Schönen von Bier etc. wollen A. W. Gillman und S. Spencer<sup>1)</sup> (in London) Kalksaccharat, erhalten durch Auflösen von gelöschtem Kalk in einer Zuckerlösung, anwenden, dem in manchen Fällen noch ein wenig verdünnte Schwefelsäure zugegeben wird.

M. T. Read<sup>2)</sup> liess sich (in England) eine Methode des Reinigens von Bier patentiren, welche darin besteht, dass man zu dem Biere etwas Chloraluminium setzt!

E. Newton<sup>3)</sup> (in London) liess sich (für England) ein Patent auf die Bereitung von Hopfenextrakt ertheilen. Dieselbe gründet sich auf die Eigenschaft des Petroleums, die flüchtigen Bestandtheile und das Alkaloid des Hopfens schnell und vollständig auszuziehen, ohne zugleich jene Theile der Pflanze zu lösen, die entweder werthlos oder schädlich sind für die gewöhnlichen Zwecke, wozu Hopfen in Anwendung kommt. Da das Lösungsmittel nach der Extraktion abzdampfen ist, so ist es vortheilhaft, ein sehr niedrig siedendes Petroleum zu nehmen, etwa das bei ungefähr 36° sich verflüchtigende Gasolin. Um den nach der Abdampfung verbliebenen syrupartigen Hopfenauszug leicht löslich in Wasser zu machen, setzt man demselben etwas Alkohol zu.

Gschwändler<sup>4)</sup> verbreitet sich über die Anwendung des Mais zur Bierbereitung.

Hartig<sup>5)</sup> (in Dresden) beschreibt die Konstruktion der Malzdarrhorden aus Blech und aus Draht.

H. Pfauth<sup>6)</sup> empfiehlt Gährgefässe aus emaillirtem Eisen.

Ueber das Pichen der Bierfässer liegen Mittheilungen vor von P. Richter<sup>7)</sup> und von Anhäuser<sup>8)</sup>.

1) A. W. Gillman und S. Spencer, Deutsche Industriezeit. 1871 p. 438.

2) W. T. Read, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1871 p. 682.

3) E. Newton, Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 1871 p. 621; Dingl. Journ. CCII p. 310; Polyt. Centr. 1871 p. 1123.

4) Gschwändler, Bayer. Bierbrauer 1871 Nr. 2 p. 22; Polyt. Centralbl. 1871 p. 518. — Vergl. ferner Bayer. Bierbrauer 1871 Nr. 1 p. 2.

5) Hartig, Polyt. Centr. 1871 p. 390.

6) H. Pfauth, Bayer. Bierbrauer 1871 Nr. 6 p. 83; Dingl. Journ. CCII p. 279; Polyt. Centr. 1871 p. 1123; Fürther Gewerbezeit. 1871 p. 63.

7) P. Richter, Bayer. Bierbrauer 1871 Nr. 1 und 2; Polyt. Centralbl. 1871 p. 586.

8) Anhäuser, Deutsche Industriezeit. 1871 p. 236.

Cecetka<sup>1)</sup> beschreibt eine Malzprobe, Metz<sup>2)</sup> befasst sich gehend mit den Maischproben.

Harris<sup>3)</sup> construirte eine selbstwirkende Maischmaschi-

R. Schmidt<sup>4)</sup> (in Berlin) giebt eine mit Abbildungen versehene Beschreibung einer Maischkühlmaschine.

L. Siemens<sup>5)</sup> liess sich eine Centrifugal-Kühlmaschine (in Bayern) patentiren.

#### *Literatur.*

A. Markl, Die Fabrikation der Pfund- oder Presshefe. Prag 18  
A. H. Steinhauser.

### *D. Spiritusherstellung.*

A. Kekulé<sup>6)</sup> theilt seine Beobachtungen über den Vorlauf Spiritusfabriken mit. Dass der bei der Bereitung von Alkohol Runkelrübenmelasse aufgesammelte Vorlauf Aldehyd enthält, ist schon längerer Zeit bekannt. Eine eingehendere Untersuchung dieses Vorlaufs in den Jahren 1869 und 1870 von Krämer und Pinner<sup>7)</sup> veröffentlicht worden. Sie fanden eine reichlichere Menge von Aldehyd und geben weiter an, dass der Vorlauf viel Acetal enthalte. Hr. Jul. Weinzierl, Chemiker der Pommer'schen Provinzialzuckersiederei in Stettin, theilte dem Verf. am unter dem 5. Juli 1870 mit, dass er schon im Jahre 1866 sich mit der Untersuchung des Vorlaufs einer Spiritusraffinerie beschäftigt und damals die Beobachtung gemacht habe, dass bei der Rectifikation des flüchtigeren, wesentlich aus Aldehyd bestehenden Antheils das bei 50 bis 70° übergehende Destillat bei etwa — 8° weisse Krystallnadeln absetzte, und dass bei der zweiten Rectifikation dieselbe Erscheinung in der bei 40 bis 50° übergehenden Fraktion eintrat. Bei einer späteren Untersuchung habe er zunächst wieder die Bildung weisser Krystallnadeln in den abgekühlten Destillaten beobachtet, weiter aber gefunden, dass manche Destillate sich in der Vorlauf wieder erwärmten und sogar in's Sieden geriethen, genau so wie Zinn und der Verf. in ihrer Mittheilung über das sogenannte Chloracetan und polymeren Modifikationen des Aldehyds angegeben haben. Hr. Wein-

1) Cecetka, Bayer. Bierbrauer 1871 Nr. 8 p. 119.

2) Metz, Bayer. Bierbrauer 1871 Nr. 4 p. 30; 5 p. 68; 6 p. 83; 7 p. 9 p. 133.

3) Harris, Scientif. American 1870 Aug. p. 99; Polyt. Centralbl. 1870 p. 258.

4) R. Schmidt, Polyt. Centr. 1871 p. 56.

5) L. Siemens, Bayer. Industrie- und Gewerbebl. 1871 p. 53; Polyt. Centr. 1871 p. 843.

6) A. Kekulé, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1871 p. 1189. Polyt. Centr. 1871 p. 1189.

7) Jahresbericht 1869 p. 476; 1870 p. 498.

theilte dem Verf. zugleich einige Präparate zur weiteren Untersuchung mit. Die Versuche des Verf's. haben nun ergeben, dass die weissen Krystallnadeln, wie Hr. Weinzierl schon vermuthet hatte, nichts anderes sind als Metaldehyd. Die flüssigen Produkte bestanden wesentlich aus Aldehyd. Bei neuen Rectifikationen wurde eine Erhitzung des Destillates nicht wieder beobachtet; dagegen konnte aus den Antheilen, welche Weinzierl bei 40 bis 60° aufgesammelt hatte, eine beträchtliche Menge von Paraldehyd gewonnen werden. Alle diese Beobachtungen führen mit ziemlicher Sicherheit zu dem Schluss, dass in dem frisch bereiteten Vorlauf neben dem Aldehyd eine flüchtige Substanz enthalten war, welche in ähnlicher Weise, wie dies für Salzsäure, Kohlenoxychlorid etc. nachgewiesen worden ist, auf den Aldehyd modificirend eingewirkt hatte. Das Vorhandensein eines flüchtigen, fermentartig wirkenden Körpers hatte bei den von Weinzierl ausgeführten Destillationen bei starker Abkühlung des Destillates die Bildung des krystallisirten Metaldehyds veranlasst; es hatte bei schwächerer Kühlung des schon Uebergegangenen die spontane Erwärmung der Destillate hervorgebracht. Dass die Produkte nach längerer Aufbewahrung keine sich erhitzenden Destillate, sondern neben Aldehyd Paraldehyd lieferten, lässt vermuthen, dass die fermentartig wirkende Substanz durch Verflüchtigung oder vielleicht durch chemische Umwandlung verschwunden war. Die Natur der im frischen Vorlauf vorhandenen fermentartig wirkende Substanz konnte durch directe Versuche nicht ermittelt werden. Die Vermuthung lag nahe, dass in diesem Falle irgend welche Oxyde des Stickstoffs eine Rolle gespielt haben möchten, und es konnte in der That durch besondere Versuche festgestellt werden, dass Salpetersäure, Untersalpetersäure und auch salpetrige Säure, selbst wenn sie nur in Spuren vorhanden sind, auf Aldehyd in ähnlicher Weise modificirend einwirken, wie dies früher für Salzsäure, für Kohlenoxychlorid etc. nachgewiesen worden ist. Das Vorhandensein von Paraldehyd in den aufbewahrten Produkten lässt es wahrscheinlich erscheinen, dass der Körper, welchen Krämer und Pinner für Acetal ansahen, ebenfalls nichts anderes war als Paraldehyd. Es könnte zwar immerhin durch directe Einwirkung von Aldehyd auf Alkohol, selbst bei gewöhnlicher Temperatur, Acetal gebildet werden; aber wenn man diese Annahme nicht machen will, so ist es schwer einzusehen, wie das erst über 100° siedende Acetal in den niedrig siedenden Vorlauf gelangen sollte, der bei der Rectifikation des Rohspiritus vor so beträchtlichen Mengen von Alkohol aufgesammelt wird. Die mitgetheilten Beobachtungen scheinen weiter ein neues Licht auf die Bildung des im Rohspiritus enthaltenen Aldehyds zu werfen. Krämer und Pinner nehmen an, dass der Aldehyd auf den Kohlenfiltern durch Oxydation des Alkohols gebildet werde; man wird vielleicht mit grösserer Wahrscheinlichkeit annehmen dürfen, dass er schon bei der Gährung entstehe. Denn wenn auch die Fabrikanten von Melassespiritus die sogenannte salpetrige Gährung jetzt möglichst zu vermeiden sich bemühen, so dass nur selten salpetrige Dämpfe beobachtet werden, so ist doch wahrscheinlich, dass die salpetrige Gährung, wenn nicht immer, so doch wenigstens häufig in geringem und deshalb wenig auffallendem Maasse eintritt, wenn die der Alkoholgährung unterworfenen Flüssigkeiten reich an



salpetersauren Salzen sind. Bei der salpetrigen Gährung aber rühren die braunen Dämpfe, wie dies Schloesing und Dubrunfaut<sup>1)</sup>, den Ansichten von Reiset u. A.<sup>2)</sup> gegenüber, schon angenommen haben, offenbar von der Reduktion der Salpetersäure her, und es ist einleuchtend, dass der so leicht oxydirbare Alkohol von der sich zersetzenden Salpetersäure zum Theil in Aldehyd umgewandelt werden muss.

Zu vorstehendem Aufsatz Kekulé's bemerken G. Krämer und A. Pinner<sup>3)</sup> Nachstehendes: „Kekulé hat eine von Weinzierl begonnene Untersuchung über den Vorlauf eines aus Rübensucker-Melasse erzeugten Spiritus fortgesetzt und darin Aldehyd, Paraldehyd und Metaldehyd aufgefunden. Er giebt nun an, dass wir die Gegenwart von Metaldehyd übersehen haben, dass ferner das von uns gefundene Acetal wahrscheinlich nur Paraldehyd gewesen sei, und dass endlich unsere Annahme, der Aldehyd erzeuge sich durch das Passirenlassen des Rohspiritus durch Kohlenfilter (um die hoch constituirten, unangenehmen, geringen Beimengungen des Spiritus zu zerstören), wahrscheinlich falsch sei, dass der Aldehyd sich bereits bei der Gährung bilde, weil die Gegenwart salpetersaurer Salze in der Melasse zuweilen die salpetrige Gährung hervorrufe, und der leicht oxydirbare Alkohol durch die sich zersetzende Salpetersäure in Aldehyd umgewandelt werden müsse. Was nun zunächst den ersten Punkt betrifft, so haben wir freilich des Metaldehyds nicht Erwähnung gethan, obgleich wir ihn oft sich haben ausscheiden sehen. Aber auch Paraldehyd, den wir in grossen Mengen erhalten haben, haben wir nicht besonders hervorgehoben, weil wir mit dem Nachweis der Anwesenheit des Aldehyds uns begnügen und die Gegenwart des Paraldehyds und Metaldehyds als selbstverständlich voraussetzen zu müssen glaubten, da der Aldehyd sich bekanntlich ausserordentlich leicht in Paraldehyd umsetzt, und dabei stets eine geringe Menge Metaldehyd erzeugt wird. Wir haben bedeutendere Quantitäten von Metaldehyd in Händen gehabt und mancherlei Versuche damit angestellt. Kekulé hat ferner unsere Angaben betreffs der Gegenwart des Acetals angezweifelt und betrachtet es als wahrscheinlich, dass wir uns einer Verwechselung des Paraldehyds mit Acetal schuldig gemacht haben. Abgesehen von der Differenz im Siedepunkte (Acetal siedet bei 105°, Paraldehyd bei 125°) sind beide Körper in ihrer Zusammensetzung und ihrer Molekulargrösse so verschieden, dass ein Zusammenstellen der von uns gefundenen Zahlen mit denen jeder der beiden Substanzen sofort die Annahme einer Verwechselung ausschliessen muss. Wir gaben aber in unserer zweiten Veröffentlichung selbst an, dass Acetal sich zuweilen im Vorlauf befinde. Wir haben nämlich damals die Ursachen der Anwesenheit von Acetal nicht gekannt und enthielten uns auch jeder Speculation darüber. Allein Versuche nach dieser Richtung hin haben uns die für den ersten Augenblick auffallende Erscheinung, dass Acetal, welches erst bei 105° siedet, sich im Vorlauf des Spiritus, der also unter 78°

1) Jahresbericht 1868 p. 564 u. 565.

2) Jahresbericht 1868 p. 563.

3) G. Krämer und A. Pinner, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1871 p. 787; Chem. Centralbl. 1871 p. 722; Polyt. Centralbl. 1871 p. 1518.

überdestillirt sein muss, sich befinde, völlig aufgeklärt. Aldehyd und Alkohol vereinigen sich auch bei gewöhnlicher Temperatur nach längerer Zeit (einigen Monaten) zu Acetal. Der Vorlauf, welchen wir zuerst der Untersuchung unterwarfen, hatte ein halbes Jahr gelagert, wir konnten also bedeutende Mengen von Acetal darin auffinden; später untersuchten wir frischeren Vorlauf und fanden Acetal nicht mehr. In der Schering'schen Fabrik in Berlin sind, wie Schäffer mittheilt, aus unserem ersten Vorlauf durch Fractionirung viele Pfunde Acetal erhalten worden. Endlich ist die von Kekulé aufgestellte Hypothese, der Aldehyd erzeuge sich schon bei der Gährung durch den oxydirenden Einfluss der Salpetersäure, für die von uns untersuchten Arten des Vorlaufs aus Kartoffelspiritus kaum zulässig, da der Gehalt an salpetersauren Salzen in den Kartoffeln zu verschwindend klein ist, um die bedeutenden Mengen Aldehyd zu liefern. Zudem beobachtet man stets eine bedeutende Erwärmung der Kohlencylinder beim Durchpassiren des Spiritus durch dieselben; es muss also eine chemische Aktion eintreten, und es ist kein Grund vorhanden, die oxydirende Wirkung frisch ausgeglühter Holzkohle auf Alkohol zu bezweifeln.“

J. F. van Choate<sup>1)</sup> (von Boston, Vereinigte Staaten) liess sich (für England) ein Patent auf die Reinigung von Alkohol ertheilen, darin bestehend, dass er die alkoholischen Flüssigkeiten in Dampfgestalt mit Sauerstoff zusammenbringt, dadurch werden die Faselöle „neutralisirt“ und unschädlich gemacht. (Loew in New-York bringt zu gleichem Zwecke ozonhaltige Luft mit den alkoholischen Flüssigkeiten zusammen.)

J. C. Mewburn<sup>2)</sup> liess sich ein Verfahren zur Darstellung von Spiritus aus Flechten<sup>3)</sup> (für England) ertheilen. Das Verfahren — Kochen der Flechte mit verdünnter Schwefelsäure, bis die Saccharifikation stattgefunden, Neutralisation mit kohlensaurem Kalk etc. und Gährenlassen der Flüssigkeit — ist das alte und längst bekannte.

Unter den Alkohol-Messapparaten (Spiritusmesser, Spiritusuhr)<sup>4)</sup> hat sich besonders der von Siemens und Halske<sup>5)</sup> construirte bewährt. Wir geben im Nachstehenden eine genaue Beschreibung dieses wichtigen Apparates nach einer Abhandlung von U. Schwarzwäller<sup>6)</sup>. Der in Rede stehende Messapparat hat den doppelten Zweck, einmal in landesüblichem Masse anzugeben, welches Quantum Spiritus seit der letzten Beobachtung durch den Apparat geflossen ist, und ferner zu zeigen, wie viel absoluter Alkohol darin enthalten ist.

Dieser doppelten Aufgabe gemäss besteht der Apparat aus zwei Theilen.

1) J. F. van Choate, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1871 p. 134.

2) J. C. Mewburn, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1871 p. 811.

3) Jahresbericht 1869 p. 475; 1870 p. 494 und 495.

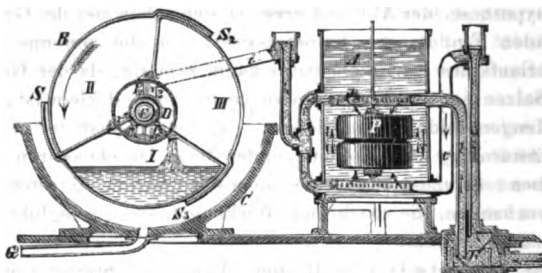
4) Jahresbericht 1859 p. 407; 1866 p. 470; 1868 p. 576.

5) Jahresbericht 1868 p. 576.

6) Blätter für Gewerbe, Technik und Industrie, 1871 Nr. 10 u. 11 p. 168.

Um die Quantität zu messen, wird der fertige Spiritus durch die Röhre  $i$  in den inneren cylindrischen Raum der dreitheiligen Messstrommel  $B$  geführt, welche um die Achse  $F$  drehbar ist. Von den durch radiale Zwischenwände gebildeten Fächern  $I, II, III$  fasst jedes genau ein bestimmtes Maass, z. B. 4 Quart preuss. Durch schmale, zur Achse parallele Schlitz  $r_1 r_2 r_3$  stehen

Fig. 98.



diese Fächer mit dem cylindrischen Raume  $D$  in Verbindung, durch flache Kanäle, die in ähnlichen Schlitz  $s_1 s_2 s_3$  endigen, münden sie nach aussen. Die Röhren  $p_1 p_2 p_3$  dienen zur Abführung der Luft aus dem jeweilig sich füllenden Fache; da sie immer das Niveau in  $D$  überragen, so kann durch sie kein Spiritus einfließen.

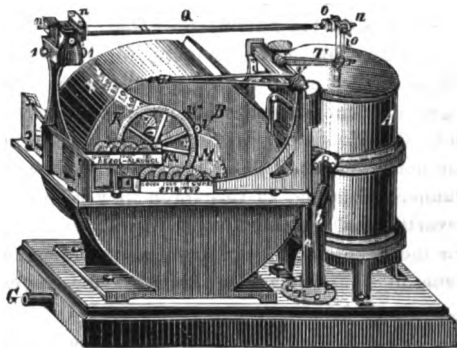
Bei der in der Figur angezeigten Stellung fliesst Spiritus durch den Schlitz  $r_1$  in das Fach  $I$ . Da die Mitte desselben ungefähr unter der Achse  $F$  liegt, so erfolgt während der allmäligen Füllung desselben keine wesentliche Drehung. Gegen Ende der Füllung erhebt sich das Niveau im Cylinder  $D$  über den Schlitz  $r_1$ ; bald nachdem das Fach  $I$  vollständig gefüllt und die letzte Luftblase aus  $I$  durch  $p_1$  entwichen ist, erreicht jenes Flüssigkeitsniveau den Schlitz  $r_2$  des nächsten Faches  $II$  und der Spiritus fliesst nun in dieses, wodurch eine Drehung der Trommel im Sinne des Pfeiles bewirkt wird. Bei dieser Drehung geht der Schlitz  $r_2$  und damit das Niveau in  $D$  nieder, wogegen der Zufuhrschlitz  $r_1$  des vollen Faches steigt und über das Niveau in  $D$  tritt. Ist nun die Drehung soweit von Statt gegangen, dass die Entleerung des vollen Faches durch den sich senkenden Abflusskanal bei  $s_1$  erfolgen kann, so tritt durch  $r_1$  nur Luft ein, während aller neu zufließende Spiritus in das Fach  $II$  geht. Hat die Entleerung einmal begonnen, so erfolgt sie auch rasch und kräftig, dadurch wird dann die Rotation beschleunigt und das Fach  $II$  kommt schnell an die Stelle des vorigen, worauf sich das Spiel erneuert. Durch ein auf die Achse  $F$  aufgesetztes Getriebe wird ein an der Vorderseite des Apparates angebrachtes Zählwerk in Gang gesetzt, welches direct die Menge des durchgelaufenen Spiritus in den betreffenden Maasseinheiten angiebt. Behufs der Messung des Gehaltes an absolutem Alkohol wird die Bewegung eines zweiten, gleichfalls von der Trommel getriebenen Zählwerkes durch die jedesmalige Stellung eines zweckentsprechend construir-

ten Alkoholometers derart begrenzt, dass es jenen Gehalt ohne Weiteres angiebt.

Der Alkoholometer ist ein in den durchlaufenden Spiritus tauchender, an der Feder *Q* aufgehängter Körper *P*. Je nach dem Alkoholgehalte des im Gefässe *A* befindlichen Spiritus wird derselbe die Feder verschieden stark durchbiegen. Durch die Stange *r* und den Hebel *T* theilt sich diese Bewegung dem um die Achse *J* drehbaren Zeiger *S* derart mit, dass dessen Spitze *x* durch höheren oder tieferen Stand einen grösseren oder geringeren Alkoholgehalt im Gefässe *A* anzeigt. Auf der Achse der Trommel ist ferner ausser dem Triebe für den Spirituszähler noch die runde Scheibe *M* angebracht, welche drei tiefe Ausschnitte hat. In einen derselben fällt der mit der Rolle *V* auf ihrem Umfange aufliegende und um *m* drehbare Hebel *H* jedesmal ein, wenn sich die Trommel bei Entleerung eines Faches um  $120^{\circ}$  dreht, jedoch nur, um sofort wieder von dem nächsten stehen gebliebenen Theile der Scheibe *M* wieder auf die ursprüngliche Höhe gehoben zu werden. Bei dieser aufsteigenden Bewegung nimmt der Hebel durch eine der sechs bei *w* an ihn befestigten Sperrklinken das fein gezahnte Rad *R* mit, welches sammt dem an ihn befestigten Getriebe *K* auf die Achse des Hebels *H* drehbar aufgeschoben ist. Dieses Getriebe überträgt die Drehung des Rades *R* auf das Zählwerk *N*. Beim Niederfallen des Hebels *H* ist das Rad *R* durch ein zweites, hinter dem Spirituszählwerke festliegendes Sperrklinkensystem vor rückgängiger Bewegung geschützt. Das Rad *R* dreht sich nun um so mehr, je tiefer der Hebel *H* in die Einschnitte der Scheibe *M* einfällt, und in Folge dessen macht auch das Zählwerk eine höhere Angabe. Die Tiefe dieses Einfallens aber wird begrenzt durch Anschlagen der mit dem Hebel fest verbundenen Curve *X* an die Spitze *x* des Alkoholometerzeigers. Durch eine passende Form der Curve kann man es erreichen, dass der Zähler genau den Gehalt an absolutem Alkohol angiebt, der sich in dem Spiritus des eben sich füllenden Faches vorfindet.

Hierzu ist aber noch erforderlichlich, dass der Spiritus in *A* gehörig gemischt wird und sich nicht etwa in verschiedenen dichte Schichten scheidet. Zu dem Zwecke tritt der Spiritus zunächst in ein tiefer liegendes Gefäss *E*, welches durch zwei Röhren mit *A* in Verbindung steht. Die eine, *b*, beginnt am Boden von *E* und endet in einem, im oberen Theile von *A* befindlichen, mit Oeffnungen versehenen Ringe *d*; die andere, *ac*, beginnt im oberen Ende von *E*, erhebt sich bis zum Niveau der Flüssigkeit in *A* und mündet in gleicher Weise bei *e* am

Fig. 99.



Boden von *E*. Auf diese Weise wird der in *E* eintretende ärmere, also schwerere Spiritus in den oberen Theil von *A*, der reichere und leichtere aber in den unteren Theil von *A* geführt; in Folge dessen findet hier eine fortwährende Mischung des Spiritus statt. Durch *f g h i* erfolgt der Abfluss nach der Trommel.

Damit die Angaben des Alkoholometers bei verschiedenen Temperaturen richtig bleiben, ist der Schwimmkörper aus dünnem Blech gefertigt und luftfrei mit Alkohol gefüllt. Da die Form des Schwimmers die ungehinderte Ausdehnung der eingeschlossenen Flüssigkeit gestattet, so erleidet diese dieselbe Dichtigkeitsänderung, wie die umgebende Flüssigkeit und die Angaben des Alkoholometers sind daher von der Temperatur unabhängig. Um an dem Einspielen des Zeigers *x* auf der Skala *X* der Curve jederzeit den richtigen Gang des Alkoholometers controlliren zu können, ohne dass man nöthig hat, den Topf *A* mit Spiritus von bestimmtem Gehalt und der Normaltemperatur zu füllen, sind dem Apparate genau justirte Gewichte beigegeben, die den Gewichten des Schwimmers in Spiritus verschiedener Stärken entsprechen. Diese werden nach Abnahme des Schwimmers paarweise beiderseits bei *o* an die Feder gehängt und müssen nun den Zeiger genau auf den entsprechenden Skalenpunkt einstellen. Etwaige Abweichungen können durch Drehung der Schrauben *l* und *n* beseitigt werden. Die Schrauben *l* corrigiren die Richtung der Feder: eine Drehung der Mutter *n*, die nach Lösung der Klemmschraube *p* stattfinden kann, ändert die Länge der Feder. Durch eine entsprechende Drehung der Doppelmutter *u*, an welcher der Körper *P* in einer Schneide hängt, muss jedoch diese stets wieder in die ursprüngliche Lage zum Hebelende *v* gebracht werden. Um zu jeder Zeit genaue Einsicht in die wirklich stattgefundenen Messungen zu haben, wird an dem Apparat eine Zeitregistervorrichtung unter sicherem Verschluss angebracht. Eine solid gefertigte Uhr mit vierwöchentlichem Gangwerke zieht einen Papierstreifen, der mit deutlichen Marken für die einzelnen Stunden und ebenso für je 12 Stunden versehen ist, durch eine Vorrichtung, welche die Marken für die einzelnen Trommelumdrehungen aufdrückt. Indem diese Messmarken zwischen die Zeitmarken treten, wird nicht nur der Betrag jeder Messung, sondern auch genau der Zeitpunkt sichtbar gemacht, in welchem sie stattfand.

Nachträglich geben wir im Nachstehenden einen Bericht Rudolf Weber's<sup>1)</sup> (in Berlin) über das Ergebniss von Brenneisversuchen. Die zur Erzeugung von Branntwein dienenden Maischen werden, um an Steuer möglichst zu sparen, in Norddeutschland sehr concentrirt, oft sogar in dem Maasse reich an Extraktstoffen bereitet, dass selbst kräftige Hefe das Gut nicht vollständig zu vergähren vermag und ein zuweilen nicht unerheblicher Theil des Materials der Umwandlung in Alkohol sich entzieht. Dünnere Maischen zu vergähren wird wegen des bestehenden Steuermodus für unvorthailhaft gehalten; es wird oft, ohne Rücksicht auf Verlust an Material, nur die Produktion möglichst grosser Mengen von Alkohol aus dem der Besteuerung unterliegenden Maischraume angestrebt. Der Modus der Raum-

1) Rud. Weber, Annal. der Landwirthschaft 1869 XXVII p. 81.

besteuerung ist mit Rücksicht hierauf mehrfach als unzweckmässig bezeichnet und es ist auch darauf hingewiesen worden, dass derselbe Anlass zu einer einseitigen Ausbildung der Technik dieses Gewerbes gegeben habe, indem das Streben der Brennereitechniker vorzugsweise auf Erzielung möglichst hoher Erträge aus dem Maischraume weniger auf anderweite Verbesserungen dieses Gewerbes gerichtet worden sei. Andererseits wird dagegen behauptet, dass die unvollständige Vergärung der Maischen als eine Quelle von Materialverlust deshalb nicht angesprochen werden könne, weil vollständiger vergohrene Maischen eine an auflöselichen Stoffen arme Schlempe hinterlassen, deren Futterwerth nur gering ist, und dass die geringere Alkoholausbeute ihre Ausgleichung in der grösseren Ernährungsfähigkeit der Schlempen von Dickmaischen finde. Der Kommission zur Berathung der Alkoholbesteuerung erschien mit Rücksicht auf die erheblichen Abweichungen der Angaben über die Grösse des bei dem jetzigen Brennereibetriebe eintretenden Verlustes an gährungsfähigen Maischbestandtheilen die Ausführung von Brennereiversuchen wünschenswerth, aus welchen das Rendement mehr und weniger extraktreicher, im Uebrigen gleichartig behandelter Kartoffelmaischen hervorgeht. Die nachstehend beschriebenen Versuche sind im Januar auf dem Rittergute Düppel und im Februar auf dem Rittergute Alt-Ranft angestellt worden.

*α) Auf dem Rittergute Düppel angestellte Brennereiversuche.* Bei dem gewöhnlichen Betriebe wird in dieser Brennerei täglich ein Bottich von 2249—2286 Quart Inhalt bemaischt. Die Arbeit beginnt Morgens 5 Uhr. Die süsse Maische wird aus 42 Scheffel Kartoffeln und 147 Pfund Grünmalz bereitet, welches letztere während des Mahlens in den Vormaischbottich geschüttet wird. Der Inhalt des Bottichs hat nach Beendigung des Mahlens die Temperatur von 52° R. Nach Verlauf von 2 Stunden wird die süsse Maische auf einem hölzernen Kühlschiffe ohne Beihülfe mechanischer Kühlvorrichtungen erkaltet, dann mit Hefe vermischt und bei 14° R. in den Gärbottich abgelassen. Gegen 11 Uhr früh ist die Befüllung des Gärbottichs erfolgt. Die Hefe wird folgendermaassen bereit: Am zweiten Tage vor der Verwendung, gegen 5 Uhr Nachmittags, wird das Hefengut, aus 17½ Pfund Malzschrot und 67½ Pfund Grünmalz bestehend, mit Wasser von 60° R. eingeteigt. Das mit diesem etwa 50° R. heissen Gemisch bemaischte Hefengefäss bleibt ¾ Stunden bedeckt stehen, dann wird das Gut durchgerührt. Nach Verlauf von circa 12—13 Stunden (Morgens zwischen 5—6 Uhr) mit dem Hefenkühler erkaltet und nach 26—27 Stunden, vom Zeitpunkte des Einteigens gerechnet (folgenden Abends 7—8), mit der Mutterhefe vermischt. Nach 12 Stunden (am Morgen des 3. Tages gegen 7 Uhr), wenn die Temperatur der Hefenmaische um 40° R. gestiegen ist, wird die Mutterhefe abgenommen. Kurz vor der Verwendung werden der Hefe 3—4 Eimer süsse, warme Maische zugesetzt. Das Anstellen des Gärbottichs erfolgt gegen 11 Uhr früh. Die Maische gärt 3 mal 24 Stunden und erwärmt sich dabei um 10—11° R. Die fallende Gärung tritt 48 Stunden nach dem Anstellen ein. Der Brennapparat besteht aus zwei über einander angeordneten Blasen, einem Vorwärmer, einem Platten- und Beckendephlegmator und einem Liebig'schen Röhrenkühler. Die untere Brennblase fasst 1/5 von der täglich abzu-

brennenden Maische. Es wurden folgende 3 Versuche angestellt. Mit gewogenen Materialien wurde die Bemaischung in der gewöhnlichen Weise vollführt; dann wurden dünnere Maischen erzeugt, es wurde  $\frac{3}{4}$  und  $\frac{2}{3}$  von der Quantität der für den ersten Versuch benutzten Materialien angewendet. Die mit verschiedenen Mengen gleichartigen Materials erzeugten Maischen wurden in Bottichen von annähernd gleichem Inhalt vergohren und schliesslich abgeschwält. Hierbei sind folgende Resultate erhalten worden.

*I. Versuch.* Von einer zu den 3 Versuchen ausreichenden Partie gleichartiger Kartoffeln, welche durch Fegen von anhaftendem Sande befreit, aber nicht gewaschen waren, wurden 42 gehäufte runde Scheffelmaasse sorgfältig (in Säcken) abgewogen und in das Dampfpass gestürzt. Das Gewicht der Kartoffeln betrug  $3943\frac{13}{30}$  Pfund. Es wurden zur Bereitung der Süßmaische  $147\frac{1}{2}$  Pfund Grünmalz und zur Erzeugung der Hefe  $67\frac{1}{2}$  Pfund Grünmalz,  $17\frac{1}{2}$  Pfund Schrot nebst Mutterhefe vom vorigen Tagewerke, welche für das folgende Tagewerk wieder in Abgang kommt, verwendet. Die Maische wurde in einem Bottich von 2271 Quart Inhalt vergohren und nach dreitägiger Gährung abgeschwält. Der Spiritus wurde in einem kurz zuvor entleerten tarirten Spiritusfasse aufgefangen und gewogen. Es resultirten bei diesem Versuchsbrennen 390 Pfund 25 Loth Spiritus, dessen Stärke bei Normaltemperatur auf 82 Proc. Tr. festgestellt wurde. Das Volumen dieses Spiritus beträgt nach den Brix'schen Tabellen 199 Quart. Die Ausbeute in Quartprocenten ausgedrückt, ist  $199 \cdot 82 = 16318$  Proc. Tr.

*II. Versuch.* Zur Bemaischung eines Bottichs von 2286 Quart Inhalt wurde  $\frac{3}{4}$  der gewöhnlich verwendeten Quantität Kartoffeln und Grünmalz, nämlich 2957 Pfund ( $31\frac{1}{2}$  Scheffel) Kartoffeln und 110,6 Pfund Grünmalz benutzt. Zur Vergährung dieser dünneren Maische wurde  $\frac{3}{4}$  der in gewöhnlicher Weise bereiteten Hefe angewendet; im Uebrigen wurde genau so, wie bei dem ersten Versuche verfahren. Nach dreitägiger Gährzeit wurde abgebrannt. Hierbei resultirten 355 Pfund oder 176 Quart Spiritus von  $74\frac{1}{4}$  Proc. Tr. Die Ausbeute beträgt demnach in Quartprocenten ausgedrückt:  $74\frac{1}{4} \cdot 176 = 13068$  Proc. Tr.

*III. Versuch.* Zur Bereitung der Maische wurden nur  $\frac{2}{3}$  der Menge der gewöhnlich angewendeten Materialien, nämlich 2629 Pfund (28 Scheffel) Kartoffeln und  $98\frac{1}{3}$  Pfund Grünmalz benutzt. Die süße Maische wurde mit  $\frac{2}{3}$  der aus den oben angeführten Materialien hergestellten Hefe vergohren und für diesen Zweck ein Bottich von 2249 Quart Inhalt angewendet. Diese dünne Maische kam langsamer als die gewöhnliche in Gährung. Es zeigte sich zuerst eine reichliche Menge grosser Schaumblasen: später sondernten sich die festen Bestandtheile der Maische an der Oberfläche derselben ab, und es bildete sich aus derselben eine feste, pelzige Decke. Sie lieferte nach dreitägiger Gährzeit beim Abbrennen 816 Pfund 10 Loth Spiritus von 76 Proc. Tr., bei Normaltemperatur gewogen. Dieser Spiritus hat ein Volumen von 158 Quart, und es beträgt demnach die Ausbeute in Quartprocenten  $158 \cdot 76 = 12008$  Proc. Tr. Die zu diesen Versuchen benutzten Kartoffeln gehören zu der Gattung der Zwiebelkartoffeln. Sie waren auf leichtem Boden gewachsen, waren sehr gut erhalten und hatten überhaupt die Beschaf-

femheit guter Brennkartoffeln. Der Maischraum für 100 Pfund Kartoffeln incl. Malz beträgt bei den drei Versuchen:

I. Versuch.	II. Versuch.	III. Versuch.
57,6 Quart,	77,3 Quart,	85,1 Quart,

oder pro 1 gemessenen Scheffel:

54,0 Quart,	72,5 Quart,	80,3 Quart.
-------------	-------------	-------------

Die Ausbeute aus dem Maischraume beträgt:

I. Versuch.	II. Versuch.	III. Versuch.
7,1 Proc.,	5,7 Proc.,	5,3 Proc.

Das Rendement von 100 Pfund Kartoffeln incl. Malz und Hefengut beträgt:

414 Proc.,	442 Proc.,	456 Proc.
------------	------------	-----------

In Bezug auf das Material haben die dünneren Maischen bessere Ausbeute geliefert. Erhalten wurden, wie oben angeführt:

I.	II.	III.
16318 Proc.,	13068 Proc.,	12008 Proc.

Wäre die Ausbeute der Menge des Materials proportional gewesen, so hätte in den beiden letzten Fällen erhalten werden müssen:

12238 Proc.,	10879 Proc.
--------------	-------------

Die Mehrausbeute beträgt also:

830 Proc.,	1130 Proc.,
------------	-------------

oder

$\frac{1}{13}$ ,	$\frac{1}{11}$
------------------	----------------

von dem ersten Versuche erzielten Rendement.

*β) Auf dem Rittergute des Herrn Grafen von Haacke Alt-Ranft ausgeführte Brenneräversuche.* Bei dem gewöhnlichen Betriebe werden an den Wochentagen 3, an den Sonntagen 2 Bottiche von circa 3160 Quart bemaischt. Zur Bemaischung eines jeden Bottichs werden 51 Scheffel Kartoffeln und 388 Pfund Grünmalz verwendet. Die Hefe wird in folgender Weise bereitet: Zwei Tage vor der Verwendung der Hefe wird das Hefengefäß mit 60 Pfund Malzschrot, 5 Eimern süßler, von den Hülsen abgeseibter Maische und mit Wasser von 52° R. bemaischt. Die Masse wird, sobald der erfahrungsmässig günstigste Grad der Säuerung erfolgt ist, vermittelst des Hefenkühlers erkaltet; sie wird circa 16 Stunden vor ihrer Verwendung bei 16 $\frac{1}{2}$ ° R. mit Mutterhefe angestellt. Die Mutterhefe wird abgenommen, sobald eine Temperaturerhöhung von 5° R. eingetreten ist, also eine Erwärmung auf 21 $\frac{1}{2}$ —22° R. stattgefunden hat. Das zur Zuckerbildung dienende Grünmalz wird in einem in der Nähe des Vormaischbottichs befindlichen Behälter mit so viel Wasser eingeweicht, dass 1—1 $\frac{1}{2}$  Quart Wasser auf den Scheffel Kartoffel kommen. Die Hälfte der Emulsion wird vor dem Mahlen der Kartoffeln in den Bottich gebracht, der Rest wird im Verlaufe der Ope-



Anfangs eine Temperatur von nahe  $52^{\circ}$  R. Zur Erkaltung der Maische dient ein aus Granitplatten zusammengesetztes, mit Rührwerk und Ventilator versehenes rundes Kühlschiff. Auf demselben findet die Vermischung der Maische mit der Hefe statt. Das Kühlgeräth wird nach jedesmaligem Ablassen der Maische mit Schwefelsäure enthaltendem Wasser sorgfältig abgespült. Die Temperatur der fertig gestellten Maische beträgt  $14^{\circ}$  R. Nach 3 mal 24stündiger Gährzeit werden die Maischen vermittelst zweier Pistorius'scher Apparate abgeschwält. Es wurden wieder und zwar mit gewogenen Materialien drei Versuche angestellt. Zuerst wurden 3 Bottiche in der gewöhnlichen Weise mit Materialien, deren Gewicht genau ermittelt war, bemaischt. Es wurde das Gewicht des dabei erhaltenen Alkohols festgestellt und es wurde darauf die Alkoholausbeute von Maischen ermittelt, welche dünner als erstere waren, welche nur  $\frac{3}{4}$  und  $\frac{2}{3}$  der Mengen der zuerst benutzten Materialien enthielten.

*I. Versuch.* Es wurden 3 Bottiche in gewöhnlicher Weise bemaischt. Die zu den Versuchen verwendeten Kartoffeln wurden gewaschen und in feuchtem Zustande in Partien zu 100 Pfund sorgfältig, vermittelst eines tarirten Kastens gewogen und in ein Dampffass gestürzt. Zu jeder Maischung wurden 51 Partien à 100 Pfund verwendet. Die an den Kartoffeln haftende Menge Wasser wurde durch Trocknen einer Partie feuchter Kartoffeln ermittelt und auf 2,5 Proc. festgestellt. Das Gewicht der Kartoffeln im trocknen Zustande beträgt also  $97,5 \cdot 51 = 4972,5$  Pfund. Zur Bereitung der süssen Maische wurden 388 Pfund grünes, vorher in einem besonderen Behälter eingeweichtes Malz verwendet. Die zu jeder Maischung erforderliche Hefe enthielt 60 Pfund Malzschrot und 5 Eimer süsser Maische nebst Mutterhefe. Sie wurde in der oben geschilderten Weise bereitet und angewendet. Das Quantum von Süssmaische fällt bei der Materialberechnung ausser Betracht, weil dieselbe Menge, welche von der vortägigen Arbeit hinzukommt, für die Bereitung der Hefe des folgenden Tagewerks abgeht. Die Maischen blieben  $1\frac{1}{2}$ —2 Stunden auf dem Kühlschiffe; sie wurden bei  $14$ — $14\frac{1}{2}^{\circ}$  R. angestellt und zeigten einen Zuckergehalt von  $17^{\circ}$  der Saccharometerspindel. Der Inhalt der Gährbottiche betrug 3115 Quart, 3101 Quart, 3163 Quart. Die Gährgefässe haben einen kreisförmigen Querschnitt, ihre Tiefe beträgt  $4' 1''$ . Der Steigerraum betrug  $7''$ . Es trat eine gute normale, steigende und fallende Gährung ein.

Nach circa 48 Stunden hatten die Maischen das Maximum der Temperatur,  $25\frac{1}{2}$ — $26^{\circ}$  R. angenommen und waren auf  $4$ — $6^{\circ}$  der Saccharometerspindel vergohren. Nach 3tägiger Gährung wurden sie abgebrannt und zeigten kurz vor dem Einpumpen in das Maischereservoir einen der Theilung  $4^{\circ}$ ,  $5^{\circ}$ ,  $5\frac{1}{4}^{\circ}$  der Saccharometerspindel entsprechenden Vergährungsgrad. Meistens vergähren die Maischen in dieser Brennerei bis auf  $8^{\circ}$ . Der bei diesen Versuchen beobachtete weniger günstige Ausfall findet seine Erklärung in dem Umstande, dass die benutzte Hefe frisch angestellt war und sich nicht im Maximum ihrer Wirkungsfähigkeit befand. Die 3 Versuchsreihen werden hierdurch indessen nicht alterirt, weil sie in dieselbe Periode fallen, mit der gleichen Hefe ausgeführt und die Ausbeuten vergleichsweise ermittelt wurden.

Der mit beiden Apparaten abgeschwächte Alkohol wurde in dem gemeinschaftlichen Sammelfaße aufgefangen, sodann in kurz vorher entleerte tarirte Spiritusfässer gezapft und gewogen. Seine Stärke wurde vermittelst eines in Unterabtheilungen getheilten Normalalkoholometers bei Normaltemperatur ermittelt. Die aus den 3 Bottichen erzielte Ausbeute betrug:  $768\frac{1}{4}$  Pfund von  $79\frac{7}{8}$  Proc.;  $756,7$  Pfund von  $80\frac{1}{2}$  Proc.;  $886$  Pfund von  $80\frac{3}{8}$  Proc. Es zeigten die aus derselben Vorlage gezapften 3 Partien nicht genau dieselbe mittlere Stärke, weil die Vermischung in dem Sammelgefäße nicht vollkommen stattgefunden hatte. Vor Entnahme der aus der mittleren Partie des Fassinhalts gezogenen Durchschnittsproben wurden die Gebinde stark geschwenkt und gerollt. Das Volumen des Spiritus berechnet sich nach den Brix'schen Tabellen folgendermaassen:  $886\frac{1}{8}$  Quart von  $79\frac{7}{8}$ ,  $883\frac{1}{2}$  Quart von  $80\frac{1}{2}$ ,  $170$  Quart von  $80\frac{3}{8}$  und es beträgt hiernach die Ausbeute in Quartprocenten  $75377,7$  Proc. Tr.

*II. Versuch.* Es wurden 3 Bottiche von  $3158$  Quart,  $3160$  Quart,  $3170$  Quart Inhalt mit  $\frac{3}{4}$  der zuerst angewendeten Mengen Kartoffeln und Grünmalz, mit  $3825$  Pfund nassen =  $3729$  Pfund trockenen Kartoffeln und  $291$  Pfund Grünmalz beschickt. Die Hefe wurde in der gewöhnlichen Weise bereitet; 2 Bottiche wurden mit der ganzen Hefe vergohren; für den 3. wurde nur  $\frac{3}{4}$  derselben benutzt, die Temperatur beim Anstellen war  $14^{\circ}$  R., der Extraktgehalt betrug  $13\frac{1}{2}$ — $14$  Saccharometergrade. Es trat eine langsam steigende, wenig fallende Gährung ein, es bildete sich eine Schaumdecke und es fand nach 2 Tagen eine Maximalerwärmung der Bottichinhalte bis  $24\frac{1}{2}^{\circ}$  R.,  $25^{\circ}$  R.,  $24^{\circ}$  R. statt. Am Schlusse des Gähraktes zeigten die Maischen  $1^{\circ}$ ,  $1^{\circ}$ ,  $1\frac{1}{4}^{\circ}$  Saccharometergrade. Die vollständiger vergohrenen zwei ersten Maischen enthielten die ganze Menge der Hefe; die letzte enthielt nur  $\frac{3}{4}$  derselben. Beim Abbrennen resultirten folgende Mengen Alkohol:  $746$  Pfd. von  $81\frac{3}{4}^{\circ}$ ;  $782$  Pfd. von  $82\frac{3}{8}^{\circ}$ ;  $113$  Pfd. von  $82\frac{9}{10}^{\circ}$ , oder unter Benutzung der Brix'schen Tabellen auf Volumen umgerechnet:  $380$  Quart von  $81\frac{3}{4}$  Proc.;  $399$  Quart von  $82\frac{3}{8}$  Proc.;  $57$  Quart von  $82\frac{9}{10}$  Proc. Die Ausbeute beträgt demnach  $68757$  Proc. Tr.

*III. Versuch.* Es wurden 3 Bottiche von  $3159$  Quart,  $3158$  Quart,  $3168$  Quart Inhalt mit Maische befüllt, welche nur  $\frac{2}{3}$  der für den ersten Versuch verwendeten Materialien, nämlich  $3400$  Pfund nasse =  $3315$  Pfd. trockene Kartoffeln und  $258\frac{2}{3}$  Pfund Grünmalz enthielt. Zwei Bottiche wurden mit der ganzen, ein Bottich wurde mit  $\frac{2}{3}$  der Hefe, welche wie die für die ersten Versuche bereitet worden war, vergohren. Im Uebrigen wurden die 3 Partien Maische, wie oben beschrieben, behandelt. Zwei Bottiche hatten beim Anstellen die Temperatur  $14^{\circ}$ , der dritte  $13\frac{1}{2}^{\circ}$ . Der Extractgehalt der Maischen entsprach den Graden  $11\frac{1}{2}$ ,  $13$ ,  $13$  der Saccharometerspindel. Nach 3 Mal 24 Stunden waren sie bis auf  $1^{\circ}$  vergohren. Die Gährung charakterisirte sich durch Bildung einer starken, dicken Decke und vieler kleiner Kratere. Die stärkste Erwärmung war wieder nach 48 Stunden eingetreten und betrug  $23\frac{1}{4}^{\circ}$  R.,  $24^{\circ}$  R.,  $23$  R. Die Menge des aus dieser Maische gewonnenen Alkohols betrug  $750$  Pfund,  $764$  Pfund,  $8\frac{1}{2}$  Pfund zu

79<sup>3</sup>/<sub>4</sub> Proc. Tr., oder in Volumen ausgedrückt 770<sup>1</sup>/<sub>4</sub> Quart zu 79<sup>3</sup>/<sub>4</sub> Proc. Tr. Hiernach ist in Quartprocenten die Ausbeute 61427 Proc. Tr.

Es sind zu diesen Versuchsreihen auf lehmigem Boden gewachsene Zwiebelkartoffeln benutzt worden, welche gut erhalten waren und die Eigenschaften normaler, guter Brennkartoffeln besaßen. Der Maischraum für 100 Pfund trockener Kartoffeln incl. Malz betrug bei den Versuchen:

I. Versuch,	II. Versuch,	III. Versuch.
62,8 Quart,	84,8 Quart,	95,3 Quart.

Aus dem Maischraum sind gezogen worden:

I. Versuch,	II. Versuch,	III. Versuch.
8,0 Proc.,	7,2 Proc.,	6,4 Proc.

100 Pfund trockener Kartoffeln incl. Malz und Hefengut haben folgende Ausbeuten geliefert:

I. Versuch,	II. Versuch,	III. Versuch.
550 Proc.,	614 Proc.,	617 Proc.

Die dünnen Maischen haben in Bezug auf das Material eine bessere Ausbeute gegeben. Wie oben erwähnt, ist die Ausbeute bei:

Versuch I.,	Versuch II.,	Versuch III.
75377,	68757,	61427.

Wäre eine der Menge des Materials proportionale Ausbeute erhalten, so würde dieselbe bei den beiden dünnen Maischen betragen haben:

56533 Proc.,	50251 Proc.
--------------	-------------

Die Mehrausbeute beträgt demnach:

12224 Proc.,	11176 Proc.,
--------------	--------------

oder etwa  $\frac{1}{6}$  von den beim ersten Versuche erzielten Rendement.

Es ist ferner in Frage gekommen, ob bei der Erzeugung der dünneren Maischen eine Ersparniss an Brennmaterial und an Arbeitslohn erzielt werden könne. Bei Gelegenheit der in der Brennerei zu Alt-Ranft ausgeführten beschriebenen Versuche wurden hierüber folgende Beobachtungen gemacht. Während der Brennversuche wurden die von der Dampfmaschine betriebenen landwirthschaftlichen Maschinen ausser Betrieb gesetzt und die Quantitäten des an diesem Arbeitstage verbrauchten Brennmaterials, welches aus Braunkohle von Freienwalde a. O. besteht, ermittelt. Zum Betriebe der Anlage dient ein Kessel mit innerer Feuerung, welcher eine Niederdruckmaschine von 10 Pferdekraft speist und den Dampf zur Heizung der Kochfässer und Blasen liefert. Der Dampf hat durchschnittlich 34 Pfund Ueberdruck. Jedes Tagewerk erfordert etwa 36 Tonnen von diesen Kohlen. Erhebliche Abweichungen im Verbrache an Brennmaterial konnten nicht wahrgenommen werden, aber es ist wahrscheinlich, dass beim Dünnmaischen, selbstredend bei Benutzung gleicher Mengen von Rohmaterialien, etwa mehr Brennstoff consumirt wird, weil zum Abtreiben der grösseren Quantität dünner Maische eine grössere Menge Brennstoff consumirt wird. Gleiche Volumina dünner Maischen können in kürzerer Arbeitszeit erzeugt werden als dicke Maischen,

weil eine kleinere Menge von Material zu mahlen und abzukühlen ist. Bei gewöhnlichem Brennverfahren beginnt in der Brennerei die Arbeit 5 Uhr Morgens (nur der Heizer beginnt sein Tagewerk um  $2\frac{3}{4}$  Uhr Morgens) und schliesst um 6 Uhr Abends. Am Tage, als nur  $\frac{3}{4}$  des Materials eingemaischt worden sind, hörte die Arbeit um 4 Uhr Abends auf; am folgenden Tage bei Verarbeitung von  $\frac{2}{3}$  des Materials schloss die Arbeit um  $8\frac{1}{2}$  Uhr. In dieser Brennerei sind ausser dem Brennmeister 8 Mann beschäftigt.

*γ) Schlüsse aus vorstehenden Versuchen.* Die in den beiden Brennereien ausgeführten Versuche ergeben, dass dünnere Maischen besser vergähren und eine im Verhältnisse zum Materialverbrauche grössere Ausbeute als die dicken Maischen liefern. Der günstige Einfluss der Verdünnung hat, wie Versuche II. und III. der letzten Reihe andeuten, seine Grenze, denn aus der mit  $\frac{2}{3}$  des Materials bereiteten Maische resultirte von 100 Pfund Kartoffeln keine wesentlich grössere Menge Alkohol, als aus der  $\frac{3}{4}$  der Menge des Materials enthaltenden Maische. Die dünneren Maischen vergähren nicht nur vollständig als die consistenteren, sondern es hat auch den Anschein, als wäre der Ausfall der Gährung nicht in so hohem Maasse, als im anderen Falle, von geringfügigen, auf die Beschaffenheit der Hefe influirenden Umständen abhängig. Bei der zuletzt beschriebenen Versuchsreihe konnte sogar ein wesentlicher Unterschied im Vergährungsgrade der mit der ganzen Menge der Hefe und der mit einem Theile derselben vergohrenen Maische nicht beobachtet werden. Die durch starkes Einmaischn erzielte grössere Ausbeute vom Maischraume, resp. die dadurch erzielte Ersparniss an Steuer, dürfte nicht in allen Fällen den Werth des mehrverbrauchten Materials decken, und es möchte selbst mit Rücksicht auf die Beschaffenheit und den Werth der Schlempe die Bemaischung der Bottiche mit weniger Material in vielen Fällen als rationell befunden werden.

Dass das in der Schlempe übergehende unvergohrene Material nicht verloren geht, sondern den Futterwerth dieses so wichtigen Nährstoffes erhöht, ist nach der Meinung des Berichterstatters als richtig anzuerkennen, weil von erfahrenen Landwirthen wiederholt die Beobachtung gemacht worden ist, dass dünne, von stärkearmen Kartoffeln resultirende Schlempen im Vergleich zu anderen Schlempen einen geringeren Futterwerth haben. Das Verhältniss, welches beiden, zum Theil gegenüberstehenden Interessen möglichst Rechnung trägt, kann nur durch zahlreiche, während längerer Zeit fortgesetzte Beobachtungen erkannt werden.

C. Tuchschnidt und O. Follenius<sup>1)</sup> haben die Löslichkeit des Schwefelkohlenstoffes in Alkohol<sup>2)</sup> ermittelt und darauf eine Bestimmung des Alkoholgehaltes in Weingeist (Alkoholometrie) gegründet. Nur absoluter Alkohol mischt sich mit Schwefelkohlenstoff in jedem Verhältnisse; in nicht wasserfreiem Alkohol tritt eine Grenze

1) C. Tuchschnidt und O. Follenius, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1871 p. 583; Chem. Centralbl. 1871 p. 595; Monit. scientif. 1871 p. 682.

2) Vgl. d. Jahresber.

Wagner, Jahresber.

der Sättigung ein und ein Tropfen Schwefelkohlenstoff bewirkt in der gesättigten Lösung eine stark milchige Trübung. Ueber  $15^{\circ}$  schwankt das Lösungsvermögen nur wenig mit der Temperatur, unter  $15^{\circ}$  dagegen ganz bedeutend; eine bei  $+15^{\circ}$  gesättigte Lösung scheidet bei  $-12^{\circ}$  etwa  $\frac{1}{2}$ , bei  $-10^{\circ}$  etwa  $\frac{1}{3}$ , bei  $+10^{\circ}$  etwa  $\frac{1}{5}$  des Schwefelkohlenstoffes wieder aus. Man muss daher die Bestimmung der Concentration des Alkohols oberhalb  $15^{\circ}$  vornehmen. Verf. liessen nun bei  $17^{\circ}$  zu je 10 Kubikcent. Weingeist von verschiedener Concentration Schwefelkohlenstoff aus einer Burette mit Glashahn zufließen und ermittelten folgende Sättigungsgrade:

Gewichtsproc. Weingeist	Schwefelkohlenstoff Kubikcent.
98,5	18,20
98,15	13,20
96,95	10,00
93,54	7,00
91,37	5,00
84,12	3,00
76,02	2,00
48,40	0,20
47,90	0

Trägt man die erhaltenen Werthe in ein Coordinatensystem ein, so erhält man eine Curve von der Formel

$$y = \frac{1}{x} \left( s - \frac{c}{x + b} \right)$$

and

$$x = \frac{(s - yb) + \sqrt{(s + yb)^2 + 4yc}}{2y}$$

wenn  $s = 1,065$ ,  $b = 0,58$ ,  $c = 0,592$ . Berechnet man aus diesen Gleichungen  $y$ , d. h. die Anzahl Kubikcent. Schwefelkohlenstoff, welche in 10 Kubikcentimeter eines Weingeistes von  $x$  Gewichtsprocenten gelöst sind, so stimmen die berechneten Werthe mit den gefundenen beinahe völlig überein. Umgekehrt lässt sich  $x$ , der Gehalt eines Weingeistes, finden, wenn  $y$  (Kubikcent. Schwefelkohlenstoff) bekannt ist.

### E. Essigbereitung.

Nach Pasteur's Verfahren der Essigbereitung<sup>1)</sup> hat Breton-Laugier<sup>2)</sup> Weinessig dargestellt. Er verfährt dabei auf folgende Weise: In Bottichen von 125 Liter Inhalt, welche in einem auf  $20-25^{\circ}$  C. erwärmten Raume stehen, bringt man ein Gemisch von fertigem Essig und Wein und säet auf dessen Oberfläche den Essigpilz aus. Hierzu hebt man mittelst

1) Jahresbericht 1862 p. 503.

2) Breton-Laugier, Deutsche Industriezeit. 1871 p. 234; Dingl. Journ. CCI p. 67; Polyt. Centralbl. 1871 p. 1326; Chem. Centralbl. 1871 p. 687; Fürther Gewerbezeit. 1871 p. 78.

eines Holzspatels etwas von der Pilzschicht von der Flüssigkeit ab, die damit bedeckt ist, taucht den Spatel vorsichtig in die frische Flüssigkeit und schiebt den Essigpilz herunter, der sich nach 18 Stunden gleichförmig auf der Oberfläche vertheilt. Nach 8—10 Tagen war die ganze Flüssigkeit in Essig übergegangen. Aus 100 Liter Wein erhält man 25 Liter Essig.

Essigsaures Kali und Natron will E. Sonstadt <sup>1)</sup> aus Schwefelkalium oder Schwefelnatrium darstellen, indem dieses in wässriger Lösung mit Sägespänen zur Trockne eingedampft und der Rückstand verkohlt wird, aber ohne Anwendung von Rothgluthitze, die schwarze Masse mit Kalkmilch gekocht wird, bis ein Theil der Flüssigkeit, filtrirt, sich frei von Schwefel zeigt, die ganze Mischung nun filtrirt, das Filtrat zur Trockne eingedampft und dieser Rückstand gelinde geröstet wird. Das Produkt dieser Operation ist ziemlich reines essigsaures Alkali.

E. Luck <sup>2)</sup> beschreibt eine Methode zur Analyse des holzessigsauren Kalkes. Seitdem die Beobachtung gemacht wurde, dass unter dem sauren Destillationsprodukte des Holzes nicht unbeträchtliche Mengen der höheren Homologen der Essigsäure, namentlich Propion- und Buttersäure <sup>3)</sup> enthalten sind, genügt die von Fresenius angegebene Methode zur Bestimmung des holzessigsauren Kalkes (Destillation mit verdünnter Phosphorsäure und Titiren des Destillates mit normaler Natronlauge) nicht mehr. Die von dem Verf. vorgeschlagene Trennungsmethode beruht auf der sehr ungleichen Löslichkeit der Salze des ameisensauren, essigsauren, propionsauren und buttersauren Baryts in absolutem Alkohol. Dieselben verhalten sich wie: 1 : 0,2 : 9 : 41. Durch wiederholtes Auskochen mit bestimmten Mengen absoluten Alkohols und Bestimmung des darin gelösten Baryts mittelst Schwefelsäure, lassen sich die in den einzelnen Fractionen enthaltenen Salz mengen berechnen.

#### *Literatur.*

N. Graeger, Handbuch der Essigfabrikation. Weimar 1871.

#### *A n h a n g.*

In einem Vortrag über Holzgeistfabrikation in der *Chemical Society* zu London bemerkte E. T. Chapman <sup>4)</sup>, dass die Holzarten, welche für diesen Zweck in England vorgezogen würden, Eiche, Buche, Birke, Weissdorn und Apfelbaumholz seien, dass aber auch andere Holzarten, wie Haselnuss, Erle, Esche und Ahorn angewendet werden, nicht aber, ausser unter ganz besonderen Umständen, Pappel, Ulme und fast alle Nadelhölzer. Eichenholz, das stets abgerindet in Form schwächerer Aeste und Stämme zur Ver-

1) E. Sonstadt, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1871 p. 854; Deutsche Industriezeit. 1871 p. 478.

2) E. Luck, Zeitschrift für analyt. Chemie X p. 184; Chem. Centralbl. 1871 p. 487.

3) Jahresbericht 1866 p. 480; 1869 p. 480.

4) E. T. Chapman, Chem. News 1871 Nr. 587 p. 91; Dingl. Journ. CC p. 146; Chem. Centralbl. 1871 p. 413; Deutsche Industriezeit. 1871 p. 113.

wendung kommt, würde wahrscheinlich ausschliesslich verwendet werden, wenn es in genügender Menge und billig genug beschafft werden könnte. Die Holzgeistfabrikanten haben an ihm nur das Einzige anzusetzen, dass es brüchige Holzkohle liefert, die „nicht gut misst“; Käufer von Kohle haben keine Klage darüber. Buche, die als besonders gutes Material betrachtet wird, ist wol die einzige Holzart, die in England vielfach in Form grosser Stämme verwendet wird. Solches Holz wird vor dem Destilliren häufig mit Schiesspulver gesprengt, nachdem es vorher in Stücke von geeigneter Länge zum Einbringen in den Ofen zersägt worden ist; Buchenholz liefert viel Theer, soll besonders viel Holzgeist geben und die beste Quelle von Kreosot sein, auch seine Kohle ist gut. Birke, ebenso wie Weissdorn und Apfelbaumholz, gehören unzweifelhaft zu den besten Hölzern, wenn es sich um Darstellung von reinem Holzeisig oder reinen essigsauen Salzen handelt. Unterholz, meist gemischt aus Haselnuss, Erle, Esche und Ahorn mit kleineren Mengen Birke, Buche und Eiche, wird in sehr ausgedehntem Maass abdestillirt. Sein Werth ist je nach der Stärke des Holzes sehr verschieden. am werthvollsten ist es vielleicht, wenn es von 14- bis 18jährigem Wachs- thum ist. In England wird es gewöhnlich viel zu früh geschlagen, zuweilen schon nach 6 Jahren, während nach deutschen Erfahrungen das grösste Holz- ergebniss erst weit später erreicht wird. Als allgemeine, wol ausnahmslose Regel kann man annehmen, dass Holz für den Holzgeistfabrikanten um so werthvoller ist, je stärker es ist, sofern es nur in etwa 24 Stunden im Ofen verkohlt werden kann. Baumwurzeln werden gelegentlich verarbeitet, wenn sie nicht gefault sind; sie geben meist ein sehr werthvolles Destillat und eine nicht schlechte Kohle. Ihr Hauptübelstand ist, dass ihr Zertheilen grosse Mühe macht; zuweilen werden sie ganz in den Ofen gebracht und 48 Stunden lang erhitzt. Faules Holz aller Art ist zu vermeiden, namentlich grosse theilweise gefaulte Blöcke, wenigstens ist bei deren Verwendung grosse Vorsicht nöthig, da die aus ihnen erzeugte Holzkohle sich leicht von selbst entzündet.

Die in England bei der Holzdestillation angewendeten Retorten sind stets von Eisen und es ist ein Streitpunkt, ob Guss- oder Schmiedeeisen hierzu besser geeignet ist. Nach den Erfahrungen des einen Fabrikanten halten schmiedeeiserne Retorten kaum 30 Chargen aus, nach anderen dauern sie 5 oder 6 Jahre. In Wahrheit wird bei geeigneter Einmauerung und sorgfältiger Feuerung Eisenblech, das übrigens stets nur für cylindrische Retorten angewendet wird, ganz ebenso haltbar sein wie Gusseisen, während es weit weniger dem Reissen ausgesetzt ist und weit dünner genommen werden kann. Dagegen verliert es allerdings leicht bei Ueberhitzung seine Form und leckt leicht an den Verbindungsstellen. Eisenblechretorten erhalten stets gusseiserne Austrittsröhren und Thüren, da Schmiedeeisen von sauren Dämpfen leicht angegriffen wird, wenn es nicht so heiss ist, dass keine Condensation auf ihm stattfinden kann. Am gewöhnlichsten wird Gusseisen angewendet, schon weil die Retorte dabei als Ganzes gegossen werden kann, somit jede Gefahr des Leckens vermieden wird. Andererseits reisst es leicht und ist dann schwierig genügend zu repariren; dies gilt besonders von den a lem

Ganzen gegossenen Retorten. — Als Beispiele von Retortenconstructions führte Chapman folgende an.

		Länge in Fussen	Durchmesser in Fussen	Höhe	Breite	Kubikinhalt
Nr. 1	Schmiedeeisen, { cyindrisch	7	5			137,5
Nr. 2	"	9,5	3,5			91,4
Nr. 3	Gusseisen, cylindrisch	10	3,5			96,2
Nr. 4	"	10	3,1			115,4
Nr. 5	"	4,5	3			31,8
Nr. 6	"	7	2,5			34,8
Nr. 7	Gusseisen, rechteckig	7		4,5	3,66	115,4
Nr. 8	"	9,5		5	3,66	174
Nr. 9	"	10		4,33	4,33	187,8

(NB. Die Zahlen für Nr. 4 stimmen nicht unter einander.)

Ueber Nr. 1, 3 und 4 wird sehr günstig geurtheilt. Nr. 5 ist eine alte Form, die zwar noch in Gebrauch ist, aber schwerlich wieder construiert wird. Nr. 6 ist nur noch zur Darstellung besonderer Kohlensorten, sowie zum Destilliren schwerer Schiffshölzer in Verwendung. Nr. 7 ist wol keine für gut anerkannte Form. Nr. 8 gilt für sehr gut, einige Retorten dieser Form sollen fast 20 Jahre lang in Gebrauch gewesen sein. Nr. 9 ist das von Chapman selbst verwendete Modell, das grösste, welches demselben bekannt ist. Was den Schutz dieser Retorten gegen die directe Einwirkung des Feuers betrifft, so ist Nr. 1 auf  $\frac{2}{3}$  seines Umfanges eingemauert; je zwei dergleichen Retorten werden durch eine Feuerung bedient. Nr. 2 ist ähnlich eingemauert, jede Retorte hat aber ihre besondere Feuerung, ebenso wie Nr. 3 und 4, die aber nur am Boden ummauert sind. Von den übrigen Retorten hat ebenfalls jede ihre besondere Feuerung, die rechteckigen Oefen sind im Allgemeinen nur am Boden ummauert.

Die Temperatur, bei welcher das Holz destillirt wird, hat einen bedeutenden Einfluss auf die Art der erhaltenen Produkte. Chapman erhielt z. B. aus Eiche-Sägespänen 13 bis 27 Proc. Holzkohle je nach der angewendeten Temperatur. Je höher die Temperatur ist, desto weniger Holzkohle erhält man; wird aber die Hitze ganz allmählig gesteigert, so dass das Verkohlen bei niedriger Temperatur erfolgt, die entstandene Holzkohle aber einer hohen Temperatur ausgesetzt wird, so ist das Ausbringen an Kohle stets nur wenig geringer, als wenn die Temperatur fortwährend niedrig gehalten wurde, so dass also die hohe Kohlenproduktion bei geringer Hitze nicht aus unvollkommener Verkohlung zu erklären ist. Bei sehr raschem Verkohlen wird stets weniger flüssiges Destillat und Holzessig und mehr uncondensirbares Gas erhalten als bei langsamer Verkohlung. Bei Versuchen im Laboratorium, bei denen die Condensation sehr vollkommen ist, erhält man den höchsten Procentsatz an Holzgeist bei einer Temperatur, die bedeutend über derjenigen liegt, welche das Maximum an Essigsäure liefert. Im Grossen wird allerdings die grosse Menge genannter Gase, welche bei hoher Hitze entsteht, viel Holzgeist mit fortreissen. Man nimmt jedoch allgemein an, dass bei Anwendung kleiner stark erhitzter Retorten mehr Holz-



geist, bei Anwendung grosser schwach gefeuerter Retorten mehr Essigsäure erhalten wird.

### *Literatur.*

- 1) Josef Bersch, Die Weinbereitung. Ein Handbuch für Weinproduzenten, Kellermeister und Weinhändler. Mit 28 in den Text gedruckten Holzschnitten. Wien 1871. Beck'sche Universitäts-Buchhandlung (Alfred Höhler).

Das vorliegende Werk bespricht auf 158 Seiten das Ganze der Weinbereitung in allgemein verständlicher und anziehender Form. Den Fortschritten in der Oenologie und der einschlägigen Literatur ist bis auf die Gegenwart herab Rechnung getragen.

- 2) J. Nessler, (Vorstand der grossherzogl. agrikultur-chemischen Versuchsstation Karlsruhe), Die Behandlung des Weines, insbesondere auch Verhütung und Beseitigung von Weinkrankheiten; mit einem Anhang; Verbessern des zu sauren Mostes und Weines und Bereitung von Trester- und Hefenwein. Mit 10 in den Text eingedruckten Holzschnitten. Ravensburg 1871. E. Ulmer.

In der Neuzeit sind in der Bereitung, Behandlung und Aufbewahrung des Weines Fortschritte gemacht worden, die für jeden, der Vorrath an Wein hält, besonders für Weinbauern, Weinhändler und Wirthe von grösster Bedeutung sind. Wir finden hier die ganze Bereitung und Behandlung des Weines, mit vielen Erfahrungen und Untersuchungen vom auf dem Gebiete der Oenologie rühmlich bekannten Verf. selbst (vergl. Jahresbericht 1865 p. 519), von dem Rebstock bis zum Verbrauch, in eingehender doch gemeinfasslicher Weise besprochen, wobei besonders Rücksicht auf Verhüten und Beseitigen von Krankheiten des Weines (Schwächerwerden, Stich, Fuchsig-, Rahnwerden, Verblässen des Rothweines, Zäh-, Lang-, Weichwerden, Trübsein und Trübwerden, Schönen, Böckser, fremder Beigeschmack etc.) Rücksicht genommen ist. Das Verbessern des Weines durch Zucker oder Weingeist und die Bereitung von Tresterwein hat eine solche Wichtigkeit erlangt, dass jeder Weinzüchter nähere Kenntniss davon haben sollte, und wenn es nur wäre, die Weine des Handels um so besser beurtheilen zu können.

- 3) Gustav Noback, Die Bierbrauereien in Oesterreich-Ungarn, deren Statistik und volkswirtschaftliche Bedeutung. Prag 1871. J. G. Calve'sche Universitäts-Buchhandlung (Ottomar Beyer).

Der durch seinen trefflichen Bericht über das Bier bei Gelegenheit der Pariser Industrieausstellung des Jahres 1867 und durch sonstige zymotechnische Arbeiten in den technologischen Kreisen rühmlich bekannte Verf. der vorliegenden Schrift bringt eine genaue Schilderung der Bierverhältnisse des österreichisch-ungarischen Kaiserstaates in wirtschaftlicher und statistischer Beziehung. Seitdem man erkannt hat, dass zur genauen Erkenntniss der wirtschaftlichen Verhältnisse eines Landes in erster Linie die Schaffung einer zuverlässigen gewerbestatistischen Grundlage gehört, die, um mit Ernst Engel, dem genialen Berliner Statistiker zu reden, „ein Kulturdenkmal und ein Kulturmaassstab zugleich“ ist, muss jeder Beitrag zur Gewerbestatistik mit Freude begrüsst werden. Die Publikation Noback's über die Brauerei wird daher auch nicht verfehlen, der Verwaltung, der Wissenschaft und dem Gewerbetreibenden selbst die nützlichsten Dienste zu leisten.

- 4) M. L. Pasteur, Die Alkohol-Gährung. Deutsch von Victor Griessmayer. Mit mehreren Holzschnitten. Augsburg 1871. Lampert u. Comp.

Die seit dem Jahre 1858 veröffentlichten Arbeiten Pasteur's auf dem Gebiete der Gährungschemie sind, so viel man vielleicht an Einzelnen auch aussetzen berechtigt ist, doch Musterarbeiten im vollsten Sinne des Wortes. Den meisten derjenigen, in deren Interesse es liegt, sich um die neuere Literatur auf dem Gebiete der Zymotechnik zu kümmern, sind die Abhandlungen Pasteur's, welche durch die Angriffe v. Liebig's in neuester Zeit (vergl. Jahresbericht 1870 p. 413 und 500) ein erhöhtes Interesse gewonnen haben, nur unvollständig aus den in den Zeitschriften und Jahresberichten (vergl. Jahresbericht 1858 p. 378 und 1859 p. 412) bekannt. Wissenschaft und Technik müssen es daher mit lebhaften Danke erkennen, dass Herr Griessmayer es unternommen hat, die Abhandlungen Pasteur's in einer getreuen Uebersetzung dem Publikum zugänglich zu machen. Die Arbeit Pasteur's wird sicherlich mit grossem Interesse auch von allen Brauverständigen und Spiritusfabrikanten gelesen werden<sup>1)</sup>.

- 5) C. Lintner (Prof. in Weihenstephan) und Gigl, Die Rübenbrennereien in Ungarn. München 1871.

Ein höchst beachtenswerther Reisebericht der Genannten an das k. bayer. Handelsministerium, eine ausführliche und durch Abbildungen erläuterte Beschreibung mehrerer Rübenbrennereien in Ungarn enthaltend. Der Bericht ist mit dem Reservationsrecht eines Manuscriptes ausgegeben.

- 6) A. Voelker, Beet-Root-Distillation. D. Savalle and Co. Paris, and 10, Baringhall Street, London 1871.

- 7) Sammlung von alkoholometrischen Reduktions- und Hülfsstafeln. Herausgegeben von der Normal-Eichungs-Kommission des norddeutschen Bundes. Berlin 1871. v. Decker.

### Fleisch und Conserviren desselben.

Zum Conserviren von Fleisch empfahl T. C. Slogget<sup>2)</sup> eine ca. 90° C. warme Lösung von Hausenblase in Essigsäure zu verwenden, am besten etwa 50 Grm. Hausenblase auf 1 Liter Essigsäure. Zu dieser Notiz bemerkt E. Jacobsen<sup>3)</sup>, dass, wenn Slogget mit der Conservirungsflüssigkeit bezweckt, dem Fleische einen luftabschliessenden Ueberzug von Hausenblase zu geben, die Essigsäure unnöthig erscheint, dass aber, soll die Essigsäure als Conservierungsmittel gelten, die Hausenblase unnütz erscheint. Versuche, das Fleisch anstatt in Fett oder das von Redwood vorgeschlagene theuere Paraffin<sup>4)</sup> in Leim einzuhüllen, verdienen indess Beachtung.

1) Was die von Pasteur in Anspruch genommene Entdeckung der Bernsteinsäure als constantes Gährungsprodukt betrifft, so ist daran zu erinnern, dass C. Schmidt in Dorpat (vergl. Jahresbericht 1858 p. 378) die Bernsteinsäure in allen gegohrenen Flüssigkeiten fand, dass ferner E. Schunck schon 1853 (vergl. Jahresbericht 1859 p. 413) bei dem Studium der durch Knapp eingeleiteten Zuckergährung die Bernsteinsäure aufgefunden hat. D. Red.

2) Jahresbericht 1870 p. 514.

3) E. Jacobsen, Chem. techn. Repertor. 1871 I; Chem. Centralbl. 1871 p. 223; Deutsche Industriezeit. 1871 p. 118.

4) Jahresbericht 1866 p. 481.

Jacobsen schlägt folgenden Versuch vor: frisches, knochenfreies Fleisch wird kurze Zeit in kochendes Wasser eingetaucht, um oberflächlich das Eiweiss gerinnen zu machen, und dann im Luftzug getrocknet. Hierauf taucht man die Fleischstücke in eine warme starke, zum Schleimigmachen des Ueberzuges mit Glycerin versetzte Leimlösung, in welcher vorher etwa 1 Proc. Kalibichromat gelöst wurde, nimmt heraus und bringt die Fleischstücke nach dem Erstarren in ein Bad aus einer schwachen (etwa 2-procentigen) Lösung von Chromalaun, versetzt mit einer geringen Menge Carbolsäure. Das Kalibichromat wird von Leim in einigen Tagen zu Chromoxyd zersetzt und bildet dann eine vollständig wasser- und luftdichte Schicht; die nachträgliche Gerbung mit Chromalaun beschleunigt den Process an der Oberfläche der Leimschicht, die Carbolsäure coagulirt nicht nur ebenfalls den Leim, sondern würde auch Schimmelbildung verhüten und den Angriff von Insekten abhalten.

Um Fleisch zu conserviren, will H. Haighton<sup>1)</sup> (in London) dasselbe wiederholt in Salzsäure tauchen und dann an der Luft trocknen. Will man solches Fleisch in Gebrauch nehmen, so soll es vorher nur in eine Lösung von kaustischem oder kohlensaurem Natron gebracht werden, um die Salzsäure zu neutralisiren. Zur Conservirung von Fleisch will W. G. Gard<sup>2)</sup> (in Breaston) dasselbe in eine Lösung von ca. 7 Thln. Kalialaun oder schwefelsaure Thonerde und 112 Thln. Kochsalz in 320 Thln. Wasser einlegen.

Die Belagerung von Paris 1870—71 hat zahlreiche Notizen über Nahrungsmittel hervorgerufen so von Dubrunfaut<sup>3)</sup> über Conservirung von Eiern, von Gaudin<sup>4)</sup> über künstliche Milch, von Payen<sup>5)</sup> (geb. 1795, gestorben den 13. Mai 1871 in Paris) über die Nahrung der Pariser während der Belagerung u. s. w. u. s. w.

E. Pelouze<sup>6)</sup> will Fleisch conserviren, indem er dasselbe unter Druck mit Kohlenoxydgas behandelt und dann in einem Strome trockner Luft trocknet. L. Mariotti<sup>7)</sup> will das nämliche dadurch erreichen, dass er das Fleisch mit Leim überzieht und nachher mit Salz bedeckt. Déclat<sup>8)</sup> legt das Fleisch vor dem Trocknen in eine wässrige Lösung von reiner Car-

---

1) H. Haighton, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1871 p. 424; Dingl. Journ. CCI p. 183; Polyt. Centralbl. 1871 p. 1127; Chem. Centralbl. 1871 p. 576; Polyt. Notizbl. 1871 p. 191; Deutsche Industriezeit. 1871 p. 208.

2) W. G. Gard, Deutsche Industriezeit. 1871 p. 279.

3) Dubrunfaut, Compt. rend. LXXII p. 106; Monit. scientif. 1871 p. 26, 30 und 73.

4) Gaudin, Compt. rend. LXXII p. 108; Monit. scientif. 1871 p. 73, 84.

5) Payen, Compt. rend. LXXII p. 613; Bayer. Industrie- u. Gewerbebl. 1871 p. 342.

6) E. Pelouze, Bullet. de la soc. chim. 1871 Janvier, Février et Mars p. 158; Monit. scientif. 1871 p. 164; Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1871 p. 812; Polyt. Centralbl. 1871 p. 1455.

7) L. Mariotti, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1871 p. 812.

8) Déclat, Monit. scientif. 1871 p. 164; Bullet. de la soc. chim. 1871 Janv., Février et Mars p. 159.

bolsäure; ebenso auch Baudet<sup>1)</sup>. Nach E. R. Kent<sup>2)</sup> werden die Fleischsubstanzen behufs ihrer Conservation in erwärmten Kammern mit Kohlendämpfen, schwefliger Säure und Chlor behandelt etc. etc. *Sapientia sat!* G. Batty<sup>3)</sup> (in London) liess sich ein „concentrirtes Nahrungsmittel“ (für England) patentiren, aus einer Mischung von 32 Th. Erbsenmehl, 3 Th. Fleischextrakt und 1 Th. Fleischessenz (?) bestehend. Um thierische und pflanzliche Stoffe zu conserviren, bringt J. J. Bengough<sup>4)</sup> (in London) auf den Boden der Gefässe, in denen die Substanz aufbewahrt werden soll, Borax oder Borsäure, löthet den Deckel, der mit einem kleinen Loch versehen ist, auf, kocht einige Zeit, führt dann durch die Oeffnung noch mehr Borax oder Lösung von Borsäure ein, schmilzt das Loch zu und erwärmt das Gefäss noch auf einige Minuten.

H. Weidel<sup>5)</sup> fand im Fleischextrakte eine neue krystallinische Base, das Carnin  $C_{14}H_5N_4O_6 + 2HO$ .

### Milch, Butter und Käse.

Rudolf Doehn<sup>6)</sup> veröffentlicht interessante statistische Notizen über die Käse- und Butterproduktion in den Vereinigten Staaten, die seit längerer Zeit schon einen enormen Aufschwung genommen. Im Jahr 1853 wurde etwas über eine Million Pfund amerikanischen Käses nach England exportirt, im Jahr 1870 dagegen gerade das Fünffache dieses Betrages. Die Farmer der besonders mit Rindviehzucht und Milchwirthschaft beschäftigten Counties des Staates Neuyork erkannten bereits vor Jahren, welch' eine ausserordentliche Ersparniss an Arbeitskraft und Kosten die Anlage gemeinsamer Käsefabriken im Gefolge haben müsse, und sie beeilten sich nach einigen gelungenen Versuchen im Kleinen alsbald, die vielverheissende Neuerung im Grossen einzuführen. Seitdem hat der Ersatz alle Erwartungen übertroffen. Nach uns vorliegenden zuverlässigen Angaben sind gegenwärtig im Staate Neuyork allein 944 solcher gemeinsamen Käseereien im Betrieb, welche die Milch von mehr als einer Viertelmillion Kühen verwenden und die ein Gesamtquantum von über 80 Mill. Pfund Käse, d. h. je eine Mill. Pfund auf 3000 Kühe, liefern. Was die Käsefabrikation in den übrigen Unionsstaaten anbelangt, so kann sich vor der Hand keiner derselben mit Neuyork messen. Aber auch in ihnen haben die Milch-Farmer längst das Neuyorker Beispiel nachgeahmt, und schon gesellen sich zu den

1) Baudet, *Chemic. News* 1871 Nr. 592 p. 146; *Compt. rend.* LXXII p. 61.

2) E. R. Kent, *Berichte der deutschen chem. Gesellschaft* 1871 p. 136.

3) G. Batty, *Berichte der deutschen chem. Gesellschaft* 1871 p. 534.

4) J. J. Bengough, *Berichte der deutschen chem. Gesellschaft* 1871 p. 424; *Deutsche Industriezeit.* 1871 p. 208.

5) H. Weidel, *Ann. der Chem. und Pharm.* CLVIII p. 353; *Zeitschrift für Chemie* 1871 VII p. 307; *Chem. Centralbl.* 1871 p. 180, 436; *Chemic. News* 1871 Nr. 608 p. 35.

6) Rudolf Doehn, *Deutsche Industriezeit.* 1871 p. 406.

944 Käsereien des Staates Neuyork mit Einschluss Canadas noch 317 weitere derartige Anstalten. Die verschiedenen Staaten rangiren mit denselben wie folgt:

Neuyork . . .	hat	944 Käsereien
Ohio . . .	"	80 "
Illinois . . .	"	50 "
Wisconsin . . .	"	34 "
Vermont . . .	"	32 "
Massachussets . . .	"	26 "
Michigan . . .	"	22 "
Pennsylvanien . . .	"	14 "
Andere Staaten . . .	"	25 "
Canada . . .	"	34 "

Summa 1261 Käsereien.

Solchen Zahlen gegenüber erscheint es begreiflich, dass Amerika, welches vor 20 Jahren mit seinem Käseconsum noch so gut wie auf den europäischen Import angewiesen war, jetzt allein gegen 100 Mill. Pfund eines vorzüglichen Nahrungsmittels producirt, von denen es im Vorjahr allein volle 57 Mill. Pfund an das Ausland abgeben konnte. Die Einfuhr europäischen Käses während derselben Zeit stand zu diesem Export in keinem Verhältniss; er betrug nur 3,200,000 Pfund. Die Käseausfuhr Englands erreichte im Vorjahr kaum die Höhe von 8 Mill. Pfund, und Holland, sonst wol allen Ländern der Welt gerade in dieser Fabrikation und deren Ausfuhr voran, musste sich begnügen, in demselben Zeitraume etwas über 25 Mill. Pfund zu versenden. Die Käsefabriken Nordamerikas beschäftigen sich jedoch keineswegs ausschliesslich mit der Herstellung von Käse; auch die Butterfabrikation ist ein Gegenstand der cooperativen Thätigkeit, und diese versorgt durch ihre, gleichfalls nach Millionen von Pfunden zählenden Ergebnisse nicht nur alle Staaten der Union, die sich keiner ausreichenden Milchwirtschaft erfreuen, sondern liefert auch dem Export bedeutende Quantitäten, wenngleich der Natur der Sache nach hier von einem Handelsbetrieb, wie er sich in der Käseausfuhr bereits gebildet hat, nicht die Rede sein kann. Es sind jetzt etwa 10 Jahre, dass die letztere ihren grossen Aufschwung zu nehmen und auf den europäischen Märkten dem Produkte der alten Welt starke Concurrrenz zu machen begann. Namentlich erfolgreich ist Amerika seit dieser Zeit England gegenüber gewesen, dass für seine speciellen Sorten seine besonderen Abnehmer und Märkte hatte und wol noch hat, und sich mit seinem Fabrikat eines so althergebrachten Rufes erfreute, dass es kaum denkbar schien, das ursprünglich keineswegs vortheilhaft bekannte amerikanische Produkt werde das englische ersetzen können. Dass es seither den Amerikanern gelungen ist, durch angestrenigten Fleiss die englischen Käsearten in vollkommenster Güte herzustellen, dafür dürfte vielleicht die Thatsache zum Beweis dienen, dass die letzteren mit ihrem Gesamtprodukt auf den europäischen Märkten von den Amerikanern um das Neunzehnfache überholt worden sind. „In der ganzen Geschichte des Fortschritts der amerikanischen Industrie“, sagt unser Gewährsmann, ein Amerikaner, angesichts dieser Thatsache, „finden wir kein Seitenstück zu diesem Triumph unserer Fähig-

keit, fremde Erfahrungen und Erfolge zu den unsrigen zu machen. Die Schweiz, durch ihre Alpenweide begünstigt und durch ein altes Monopol vor Jahren schon im Besitz der Käsefabrikation der Welt, hatte das Cooperativsystem unwillkürlich angenommen und durch die Länge der Zeit auch vielfach ausgebildet. Aber wo bleibt die Schweiz mit ihren gemeinschaftlichen Käsereien heutigen Tages gegen die amerikanischen Fabriken? Und jetzt sind wir, d. h. die Amerikaner, bereits auf dem besten Wege, nicht nur den uns eigenthümlichen Käsearten einen Absatz in der ganzen Welt zu sichern, sondern auch durch vollkommene Nachahmung der besten europäischen Sorten die Fabrikanten der alten Welt auf ihren eigenen Märkten aus dem Felde zu schlagen. Und das alles ist der Erfolg von 10—15 Jahren und einer Industrie, welche in der Cooperation das Mittel fand, in der Massenproduktion mit allen Concurrenten zu wetteifern, und durch ihren Unternehmungsgeist dahin gelangt, alle europäischen Erfahrungen und Leistungen zu den ihrigen zu machen.“

W. Fleischmann<sup>1)</sup> veröffentlichte die Resultate seiner Studien über die Milch. Als Grundlage seiner Untersuchungen, die wesentlich physikalischer Natur sind, wählte Verf. die mittlere chemische Zusammensetzung einer Milch, die 87,400 Proc. Wasser, 3,748 Fett, 3,504 Käsestoff, 4,598 Milchzucker, 0,750 Aschensalze enthält. In dem Milchwasser sind die Aschensalze, der Milchzucker, eine kleine Quantität Eisweiss und einige andere, theilweise noch nicht näher bekannte und stets in sehr geringen Mengen vorhandene Stoffe aufgelöst. Diese Lösung bildet im Vereine mit dem Käsestoffe der Milch das sogenannte Milchserum. Ueber den Zustand, in welchem sich der Käsestoff im Serum befindet, sind die Ansichten der Chemiker noch getheilt. Nach Quevenne, Bouchardat und Donné ist der grösste Theil des Käsestoffes in der Milch suspendirt und bleibt bei der Filtration der Milch vereinigt mit den Fettkügelchen auf dem Filter zurück; ein anderer Theil geht durch das Filter, wird durch Lab in der Menge, in welcher man dasselbe in den Käsereien gewöhnlich anwendet, nicht zum Gerinnen gebracht und gerinnt auch nicht in der Siedehitze, sondern nur bei Anwendung von Säuren, und zwar leichter in der Wärme als bei gewöhnlicher Temperatur. Das Butterfett ist in der Milch in sehr feinen Tröpfchen von verschiedener Grösse suspendirt. Jedenfalls haben diese Tröpfchen eine reine Kugelgestalt. Bezüglich der Constitution der Butterkügelchen herrschen ebenfalls verschiedene Meinungen. Die Einen nehmen an, dass die Kügelchen mit einer ungemein feinen Hülle umgeben seien, während Andere dafür halten, dass die Butter in der Milch in ähnlicher Weise suspendirt sei, wie Oele oder Fette in Emulsionen, also in freien, einer jeglichen Hülle entbehrenden Kügelchen. Eine endgültige Entscheidung dieser Frage ist bisher noch nicht erfolgt. — Was die Grösse der Butterkügelchen betrifft, so ergibt sich als Mittel aus allen dem Verf. zu Gebote stehenden Angaben, dass die Halbmesser zwischen 0,005 und 0,0008 Millimtr. schwanken, dass also

1) W. Fleischmann, Landw. Chem. Centralbl. 1871 p. 805.

die Halbmesser der kleinsten von denen der grössten um das Sechs- bis Siebenfache übertroffen werden. Eines der grössten Fettkügelchen wiegt, das spec. Gewicht des Butterfettes bei  $14^0$  R. zu 0,942 angenommen, 0,000000498 Milligrm., und in einem Liter Milch befänden sich bei einem Fettgehalte von 40 Grm. über 80000 Mill. Butterkügelchen, wenn nämlich nur solche mit einem Halbmesser von 0,005 Millimtr. zugegen wären. Die Menge der Fettkügelchen in der Milch ist jedoch thatsächlich noch viel bedeutender, da der mittlere Halbmesser derselben kleiner ist als die hier zu Grunde gelegte Grösse. Indem sich Verf. durch mathematische Untersuchungen eine Vorstellung über die Entfernung der in der Milch schwebenden Fettkügelchen verschafft, gelangt er zu dem Resultate, dass der Centralabstand zweier benachbarter Kügelchen gewiss immer mehr als das Doppelte des Durchmessers beträgt, so dass man zwischen zwei benachbarten Kügelchen immer ein drittes durchschieben könnte, ohne dass eine Berührung stattfände. Dieses Verhältniss bleibt dasselbe, ob man sich die Dimensionen der Kügelchen grösser oder kleiner denkt. Es folgt hieraus, dass in der Milch, welche Kügelchen der verschiedensten Dimensionen enthält, während der Aufräumung leicht kleinere Kügelchen den grösseren den Weg versperren können. Da aber die grösseren ein grösseres Bewegungsmoment besitzen, so wird es viel häufiger vorkommen, dass sie die kleineren vor sich herschieben als dass sie von ihnen zurückgehalten werden. Auf demselben Wege gelangt Verf. zu dem Resultate, dass auch in der Rahmschicht nach stattgefundener Abrahmung die Kügelchen noch nicht so eng liegen, dass sie einander berühren. Während des Aufräumungsprocesses nimmt in den höheren Schichten der Milch die Zahl der Fettkügelchen zu und in den tieferen ab, so dass oben die Bewegung eine immer mehr gehinderte, unten aber eine immer freiere wird. Je länger also der Aufräumungsprocess dauert, um so mehr nimmt die Freiheit der Bewegung für die kleinen Fettkügelchen, welche am langsamsten aufsteigen, zu. In Bezug auf die Geschwindigkeit der Bewegung ergibt sich, dass unter den günstigsten Voraussetzungen für die grössten Fettkügelchen das Maximum der erreichbaren Geschwindigkeit 2,11 Millimtr. beträgt. Uebrigens verhalten sich die Geschwindigkeiten wie die Quadratwurzeln aus den Radien der Kügelchen, ferner die in gleichen Zeiten zurückgelegten Wege ebenfalls wie die Quadratwurzeln aus den Radien, und die Zeiten, welche die Fettkügelchen zur Zurücklegung eines bestimmten Weges brauchen, umgekehrt wie die Quadratwurzeln aus den Radien. Diese drei Sätze gelten jedoch nur unter der Voraussetzung, dass die Fettkügelchen vollkommen frei sind und fremde Massen an ihnen nicht adhären. Die bezüglich der Aufräumung bis jetzt in der Praxis gemachten Erfahrungen lehren, dass unter normalen Umständen nach 12 Stunden der grössere Theil des Butterfettes, der überhaupt gewonnen werden kann, in den gewöhnlichen Aufräumungsgefässen aufgestiegen ist, wenn auch die Aufräumung nach dieser Zeit vielleicht noch nicht als vollendet angesehen werden kann. Nimmt man nun an, es hätten während 12 Stunden in einem 100 Millimtr. hohen, mit Milch gefüllten Aufräumungsgefässe die grössten Fettkügelchen gerade Zeit gehabt, sämmtlich, also mit Einschluss derjenigen, welche sich Anfangs am

Grunde des Gefässes befanden, aufzusteigen, so würde die dazu nöthige Geschwindigkeit = 0,0023 Millimtr. oder über 900 Mal kleiner als oben unter den günstigsten Umständen sich ergeben hat, sein. Auf Grund dieser Annahme ergibt sich dann durch Rechnung, dass nach Verlauf von 30 Stunden sämtliches Fett der Milch in die Rahmschichte gelangt sein musste. Dieses Resultat stimmt schlechterdings nicht mit den praktischen Erfahrungen überein, da es bis jetzt nie, auch wenn man der Aufrahmung eine weit längere Zeit als 30 Stunden gönnte, gelang, alles Fett zu gewinnen. Obgleich die Bewegung der kleinsten Fettkügelchen eine immer freiere wird, je länger die Aufrahmung dauert, und obgleich die kleinsten Fettkügelchen nie von den grössten aufgehalten werden können, sondern im Gegentheile von Seiten der letzteren einem Impuls zur Bewegung fortwährend ausgesetzt sind, hat man doch nie, nicht einmal die untersten Schichten eines Aufrahmungsgefässes, selbst nach der längst möglichen Zeit der Aufrahmung und unter den günstigsten Umständen, ganz frei von Fett gesehen. Die Praxis lehrt also, dass ein Theil der Fettkügelchen der Milch, und zwar hauptsächlich die kleinsten, entweder gar keine oder nur eine verschwindend kleine Bewegungsgrösse besitzen, so dass sie sich thatsächlich im ruhenden Serum in Ruhe befinden. Hätten die kleinsten Kügelchen im Vergleiche mit den grössten einen verschwindend kleinen Radius, so liesse sich denken, dass ihr Auftrieb, gegenüber dem Widerstande, eine Geschwindigkeit herbeiführte, die ebenfalls verschwindend klein wäre im Verhältnisse zu der Geschwindigkeit der grössten Kügelchen. Die Radien der kleinsten Kügelchen werden aber von denen der grösseren nur um das 6,25fache übertroffen, so dass selbst die weitgehendsten Vorstellungen bezüglich des Widerstandes nicht hinreichen, das Stillstehen derselben zu erklären. Man ist vielmehr gezwungen, anzunehmen, dass für die kleinsten Kügelchen die Triebkraft selbst zu Null oder verschwindend klein wird. Da sich das obige Resultat mit der Praxis durchaus nicht in Einklang bringen lässt, so müssen entweder die beiden willkürlichen Voraussetzungen, von denen es bedingt ist oder doch wenigstens die eine derselben, falsch sein. Die Annahme, welche bezüglich der Geschwindigkeit der grössten Fettkügelchen gemacht wurde, ist nach den Erfahrungen zwar insofern unrichtig, als die Geschwindigkeit in der That grösser ist, aber eben deshalb vermag sie um so weniger den bestehenden Widerspruch zu erklären. Es muss daher die zweite Annahme, dass die Kügelchen vollkommen frei in der Flüssigkeit schweben, eine irrige sein. Deshalb wird man aus mechanischen Gründen mit logischer Nothwendigkeit zu der Vorstellung gedrängt, dass die Fettkügelchen nicht frei in der Milch suspendirt sind, sondern dass fremde dichtere Stoffe an denselben adhäriren, von aussen her ihr Gewicht vergrössern und dadurch unter Umständen die Triebkraft auf Null oder eine verschwindend kleine Grösse reduciren. Verf. stellt nun besondere Berechnungen an über die verzögernde Wirkung der Hüllen und findet, dass dieselbe sich bei den grösseren Kügelchen nur wenig bemerklich macht, dagegen bei den kleineren, deren Radien zwischen gewissen Grenzen liegen, in hervorragendem Grade betrifft. Weiter ergibt sich, dass wenn überhaupt die Beziehung zwischen der Anzahl und den Radien der Fettkügelchen an



ein bestimmtes Gesetz gebunden ist, die Anzahl der Kugeln im umgekehrten Verhältnisse mit der 3. Potenz der Radien zunimmt, und dass, was höchst merkwürdig wäre, die Kugeln jeder Grössenordnung gleichviel Fett enthalten. Schliesslich geht Verf. auch auf die Einwirkung der Temperatur bei der Aufrahmung ein, indem er die Resultate der Praxis mit seinen mathematischen Entwicklungen immer in Vergleichung zieht.

Untersuchungen über die Milch hat veröffentlicht Dubrunfaut<sup>1)</sup> und über die Constitution der Butterkügelchen A. Samson<sup>2)</sup>.

J. A. Wanklyn<sup>3)</sup> untersuchte Newnham's condensirte Milch und fand darin 19,0 Proc. Wasser, 10,0 Fett, 2,0 Asche, 69,0 Fett, Milchzucker und Rohrzucker. Fett schien ungefähr so viel vorhanden zu sein wie Casein. Die condensirte Milch enthält also 3—4 mal so viel feste Bestandtheile, wie die frische Milch. — Verf. hat ferner gefunden, dass die Dichtigkeit der Milch abhängig ist von dem Molekularzustand des Caseins; bewahrt man Milch in einem selbst verschlossenen Gefässe 2—3 Tage auf, so nimmt die Dichtigkeit derselben auffällig ab. Man kann den Werth einer Milch also nur durch Bestimmung der festen Bestandtheile ermitteln. — Die Beziehung der Dichtigkeit der Milch zu den festen Theilen ergibt sich aus folgenden drei Beobachtungen, wo die Dichte bei 15,6° und der feste Rückstand bei 100° bestimmt wurde. 1. Dichte 1,0004, Rückstand 11,34 Proc., Asche 0,94; 2. Dichte 0,9960, Rückstand 10,48, Asche 0,75; 3. Dichte 1,0184, Rückstand 8,92, Asche 0,66.

Zu den im vorigen Jahresberichte<sup>4)</sup> genannten vier Milchextraktfabriken hat sich noch eine fünfte gesellt, die Holsteinische Milchgesellschaft in Hamburg unter Leitung des Herrn Albers<sup>5)</sup>, die ein Präparat in den Handel bringt, welches den übrigen würdig zur Seite steht und sich im Wesentlichen nur durch den grösseren Zuckergehalt, aber auch geringeren Wassergehalt unterscheidet. Die Analyse einiger Schoedler zugestellter Büchsen condensirter Milch der gedachten Firma ergab:

15,45	Proc. Wasser,	
11,52	" Fett (Butter),	
19,78	" Casein, Eiweiss,	
16,17	" Milchsucker,	
34,65	" Rohrzucker,	
		1,15 Proc. phosphorsauren Kalk,
2,45	" Salze	0,23 " phosphorsaure Magnesia, Eisenoxyd,
		0,71 " Chlorkalium,
		0,37 " Chlornatrium etc.

Das Milchextrakt von ziemlich fester Consistenz in luftdicht verschlossenen Blechbüchsen giebt mit 4 Theilen Wasser eine Milch, welche alle Eigen-

1) Dubrunfaut, Monit. scientif. 1871 p. 82.

2) A. Samson, Compt. rend. LXXII p. 123.

3) A. Wanklyn, Pharm. Transactions (3) I p. 605; Journ. Chem. Society (2) IX p. 165; Chem. Centralbl. 1871 p. 335.

4) Jahresbericht 1870 p. 519.

5) Albers, Pharm. Centralhalle 1871 Nr. 35; Polyt. Centralbl. 1871 p. 1392.

schaften einer frischen, guten, nur versüßten Milch besitzt. Der grössere Zuckergehalt bietet den Vortheil, dass sich nach kurzem Stehen eine krystallinische Zuckerschicht an der Oberfläche bildet, welche einen Abschluss der atmosphärischen Luft bewirkt und so das Ranzigwerden, resp. Verderben verhindert.

Zur Untersuchung der Butter auf die gewöhnlichen Verfälschungen eignet sich nach Hoorn<sup>1)</sup> vortrefflich Petroleumäther von 0,69 spec. Gewicht bei 15° C. und 80 bis 110° Siedepunkt. In eine Glasröhre von 0,2 Meter Länge, deren obere beiden Drittel einen Durchmesser von 20 Millimeter haben, während das untere Drittel verengt und in Zehntel-Kubikcentim. eingetheilt, unten zugeblasen ist, giebt man 10 Grm. Butter, welche man durch Einhalten in lauwarms Wasser zum Schmelzen bringt, setzt dann 30 Kubikcentim. Petroleumäther hinzu, schüttelt tüchtig um und stellt zum Absetzen hin (das engere Ende nach oben). Nach 30 bis 40 Minuten ist der Aether vollkommen klar und enthält alle Farbstoffe gelöst; die übrigen Bestandtheile finden sich in dem engern Theile der Röhre, an welchem ihre Menge deutlich abgelesen werden kann, da, wo sich die Petroleumäther- und Wasserschicht scheiden. Zu genauer Bestimmung schüttet man den Aether ab, wiederholt das Verfahren und überlässt 2 bis 3 Stunden die Lösung sich selbst; die abgelesenen Kubikcentim. der Verunreinigungen stellen Procentzahlen dar. Man kann nach Abgiessen des Petroleum den mit noch einigen Kubikcentim. Petroleumäther ausgewaschenen Rückstand weiter auf Mehl, Kartoffeln, Amylum prüfen und untersucht dann weiter in der Weise, dass man den Petroleumäther ganz durch Abdampfen entfernt und 1 Grm. des Rückstandes in 7 Kubikcentim. Petroleumäther in einem wohlverschlossenen Fläschchen löst und einige Stunden in Wasser stellt, das auf der Temperatur von 20 bis 15° C. gehalten wird. Da Petroleumäther Fette von niedrigem Schmelzpunkt weit besser löst als schwer schmelzende, so bleibt das Butterfett in Lösung, während Kalbsfett, Talg und selbst Schmalz, wenn mehr als 10 Proc. vorhanden sind, sich abscheiden.

Aseptin, von G. Gahn<sup>2)</sup> (in Upsala) als Conservierungsmittel für Milch, Fleisch etc. in den Handel gebracht, ist nach den Ind. Bttn. Borsäure; sogen. doppeltes Aseptin besteht aus 2 Theilen Borsäure und 1 Theil Kalialaun. Durch Zusätze dieser Mittel soll die Fäulniss, aber nicht das Verschimmeln thierischer Substanzen verhindert werden. Die Zusatzmenge ist nicht angegeben.

#### *Literatur.*

B. Martiny, Die Milch, ihr Wesen und ihre Verwerthung. Mit 150 Holzschnitten und 2 lithogr. Tafeln. Danzig 1871. Kasemann.

1) Hoorn, Polyt. Centr. 1871 p. 1188; Deutsche Industriezeit 1871 p. 327; Chem. Centr. 1871 p. 149.

2) G. Gahn, Deutsche Industriezeit. 1871 p. 248.

## Fette Oele.

- A. Fitz<sup>1)</sup> untersuchte das Traubenkernöl, über dessen chemische Natur nach der Meinung des Verf.'s, „keine bemerkenswerthen Angaben vorliegen“<sup>2)</sup>. Es stellte sich heraus, dass das Oel der Kerne der Weintrauben, das die Kerne in der Menge von 15—18 Proc. enthalten<sup>3)</sup>, aus den Glycerinverbindungen der Palmitinsäure, Stearinsäure, Erucasäure und einer Säure (oder einem Säuregemenge) besteht, deren Blei- und Bariumsalz eine schmierige Masse ist. Der Verf. macht auf die Verwerthbarkeit der Traubenkerne auf Oel (Speiseöl)<sup>4)</sup> und auf Gerbsäure<sup>5)</sup>, von welcher sie 5—6 Proc. enthalten, aufmerksam.

Ueber das Baumwollsaamenöl macht Abel<sup>6)</sup> Mittheilungen. Nach denselben betrug die Produktion an Baumwollsaamen der Ernte 1876 in Amerika 1,958,620 Tonnen, welche 811,420 Tonnen Oel liefern können (die Tonne zu 750 Frchs.) und 726,648 Tonnen Baumwollsaamenmehl (die Tonne zu 225 Frchs.). Flückiger<sup>7)</sup> bringt eingehende Notizen über das nämliche Oel.

H. Vohl<sup>8)</sup> (in Cöln) beschreibt eine Methode der Werthbestimmung der Oelsamen<sup>9)</sup>. Der Preis einer Waare, resp. eines Rohprodukts richtet sich in den meisten Fällen nach dem Gehalte eines oder mehrerer ihrer Bestandtheile, und es ist deshalb eine genaue quantitative Bestimmung der werthgebenden Substanzen in den meisten Fällen von der grössten Wichtigkeit. Bei den Rohprodukten des Mineralreiches, z. B. bei den Erzen etc., ist die Werthbestimmung durch eine genaue quantitative chemische Analyse

1) A. Fitz, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1871 p. 442; Chem. Centralbl. 1871 p. 420; Deutsche Industriezeit. 1871 p. 228.

2) Vergl. E. Hollandt, Journ. f. prakt. Pharm. I p. 195.

3) In bei 100° getrockneten Kernen von unterfränkischen Trauben (1855) fanden sich:

	a.	b.	c.	d.	
fettes Oel . .	11,2	10,8	—	—	Proc.
Gerbsäure . .	—	—	6,5	7,3	„

vergl. R. Wagner, Handbuch der Technologie 1860 III p. 353.

4) Die jüngeren Chemiker nehmen leider von der Literatur wenig Notiz mehr! Die Darstellung des Oeles aus den Traubenkernen ist eingehend beschrieben worden von Fontenelle (Journ. de chimie méd. 1827 Février p. 66), von G. Schübler (Journ. für techn. und ökonom. Chemie II p. 364; V p. 31) und von v. Minutoli (Journ. für techn. und ökonom. Chemie X p. 352—359). D. Red.

5) Vergl. Jahresbericht 1860 p. 386. „Die Traubenkerngerbsäure ist in allen den Fällen der Weinbehandlung anzuwenden, wo man gegenwärtig das den Bestandtheilen der Weintraube fremde Tannin anwendet.“ Die Red.

6) Abel, Monit. scientif. 1871 p. 716.

7) Flückiger, Jahrbuch f. Pharm. XXXV p. 257; XXXVI p. 25; Deutsche Industriezeit. 1871 p. 334; Polyt. Centralbl. 1871 p. 1432; Chemic. News 1871 Nr. 611 p. 73.

8) H. Vohl, Dingl. Journ. CC p. 236 u. 410; Polyt. Centr. 1871 p. 777 u. 1097; Chem. Centr. 1871 p. 440; Deutsche Industriezeit. 1871 p. 224 und 263; Chemic. News 1871 Nr. 609 p. 46.

9) Vergl. Jahresbericht 1860 p. 453 u. 455.

überall eingeführt. Auch bei dem Verkaufe der künstlichen Düngemittel ist die chemische Analyse allein maassgebend für die Werthbestimmung, resp. den Kaufpreis. Bei vielen Produkten aus dem Pflanzenreiche, z. B. bei den Samen-, resp. Körnerfrüchten, sowie auch bei den Knollengewächsen (Kartoffeln, Runkelrüben etc.), hat man auch eine Werthbestimmung durch die chemische Analyse angestrebt, leider jedoch diese Methode als zu umständlich in den meisten Fällen von der Hand gewiesen, so dass nur die Jahresergiebigkeit, das Bedürfniss und die momentane Zufuhr die Höhe des Preises dieser Naturprodukte bestimmen, ohne dass dem eigentlichen Werthe mehr wie durch blosser äussere Anschauung Rechnung getragen wird. Es ist leicht ersichtlich, dass gerade in den Jahren wo eine Missernte stattfand und auch die Qualität der Frucht häufig eine geringere, dagegen durch diesen Minderertrag und eine beschränkte Zufuhr der Preis ein hoher ist, die Werthbestimmung der Frucht alsdann um so mehr angezeigt und erheischt wird. Bei Nichtbeachtung, resp. bei Nichtbestimmung des eigentlichen Werthes der Waare läuft man in diesen Jahren Gefahr, trotz des enorm hohen Preises eine Waare zu erstehen, welche den gewünschten Effect bei ihrer Verwendung nicht erzielt. Besonders findet das Gesagte seine volle Giltigkeit bei den ölgebenden Samen der *Brassica*-Arten: *Brassica napus oleifera* (Winterrüben), *Brassica praecox oleifera* (Sommerrüben), *Brassica campestris oleifera* (Kohlraps). Bekanntlich influiren Klima, Standort und Düngung bei den Pflanzen bedeutend bezüglich der Bildung von Zucker, Säuren, Stärkemehl etc. Wie sehr diese Einflüsse zu beachten sind, erkennt man z. B. bei der Wein- und Runkelrübenkultur; aber nicht minder sind die ölgebenden Gewächse und besonders die *Brassica*-Arten auch bezüglich der Oelproduktion den klimatischen und sonstigen Einflüssen unterworfen und der Oelgehalt der betreffenden Samen kann bedeutenden Schwankungen in den verschiedenen Jahrgängen, sogar bis zu 10 Proc., unterliegen. Seit dem Jahre 1865 bis 1871 hat der Verf. eine grosse Anzahl von Oelsamenproben untersucht und dadurch die so bedeutenden Schwankungen im Oelgehalt derselben erkannt. Leider waren nicht mit Bestimmtheit der Jahrgang, die klimatischen Verhältnisse des Standortes, sowie die Düngeweise zu ermitteln, um dadurch die Wirkung eines jeden dieser Einflüsse auf die Oelproduktion der Pflanzen festzustellen. Aus dieser grossen Anzahl der Versuchsergebnisse theilt er nur nachfolgende mit, weil sie eben diese bedeutenden Schwankungen im Oelgehalt der Oelsamen constatiren. 100 Gewichtstheile der unten bezeichneten verschiedenen Oelsamen ergaben mit dem Oleometer nachfolgenden Oelgehalt:

*Brassica praecox*:

31,4 — 33,5 — 34,8 — 35,5 — 36,7 — 38,1 — 38,7 — 39,5 — 40,0 — 41,5.

*Brassica napus*:

32,4 — 33,4 — 34,7 — 34,9 — 35,2 — 36,1 — 37,8 — 38,3 — 39,5 — 42,6.

*Brassica campestris*:

37,9 — 38,6 — 39,5 — 40,6 — 42,7 — 43,1 — 44,0 — 44,4 — 44,6 — 45,1.

Der Oelgehalt der *Brassica praecox* variirt demnach zwischen 31,4 und 41,5, also um 10,1 Proc., und man kann aus diesen zehn Bestimmungen im Mittel 36,97 Proc. Oel bei einem guten Samen dieser Gattung annehmen. Bei *Brassica napus* war der niedrigste Gehalt 32,4 und der höchste 42,6 Proc.

an Oel. Der Gehalt variirt also um 10,2 Proc.; im Mittel wird folglich ein guter Same dieser Gattung 36,49 Proc. Oel enthalten. Der Same von *Brassica campestris* enthält zwischen 37,9 und 45,1 Proc. Oel. Der Unterschied beträgt also 7,2 Proc.; ein guter Kohlrapsamen wird demnach durchschnittlich 42,06 Proc. Oel enthalten.

Mit Zugrundelegung des eben angeführten Durchschnittsgehaltes der Samen an Oel und des Tagespreises, welcher als ein normaler für diesen Oelgehalt angenommen werden muss, lässt sich mit Leichtigkeit der Werth eines Oelsamens bestimmen, mag er nun höher oder niedriger als der angenommene Normalgehalt sein. Nehmen wir an, dass hundert Pfund Zollgewicht von *Brassica praecox* bei einem Durchschnittsgehalt von 36,97 Proc. Oel 5 Thlr. kosten, so wird ein Same der nur 31,4 Proc. Oelgehalt hat, weniger und zwar  $\frac{31,4 \times 5}{36,97} = 4$  Thlr. 7 Sgr. 4 Pf. werth sein, oder einen

Minderwerth von 22 Sgr. 8 Pf. haben. Selbstverständlich ist hier nur der Oelgehalt und nicht der Futterwerth des Samenrückstandes in Betracht gezogen; die Werthbestimmung des letztern wird bekanntlich schon durch eine chemische Analyse festgestellt.

Das zur Werthbestimmung der Oelsamen angewendete, durch Fig. 100 dargestellte Oleometer ist aus Glas angefertigt und besteht aus vier Haupttheilen, nämlich *A* dem Extraktor, *B* dem Siedkolben, *C* dem Helm und *D* dem Kühler. Der Extraktor besteht aus der weiten Röhre *cc*, in welcher die engere Röhre *b* eingeblasen ist. Letztere steht mittelst der Röhre *c* mit dem Siedkolben *B* in Verbindung. Die Röhre *cc* ist seitlich am untern Ende mit einem Tubulus *d* versehen, in welchem mittelst eines Korkes die Röhre *o* eingefügt ist. Letztere mündet am Boden des Kolbens *B*, so dass sie stets mit Flüssigkeit gesperrt ist. Die weite Röhre *cc* hat oben seitlich einen Tubulus *f*, an welchem sich die zu einer feinen Oeffnung ausgezogene Röhre *g* befindet. Der Helm *C* steht mittelst der Röhre *h* mit der Röhre *b* und durch die Röhre *i* mit dem Tubulus *f* resp. mit der weiten Röhre *cc* des Extraktors in Verbindung. Ferner steht er durch die Röhre *k* mit der Röhre *l* des Kühlapparats *D* in Verbindung; *mm* ist oben offen. Die Röhre *l* ist bei *n* auf ein Drittel ihres lichten Durchmessers verjüngt. Der Apparat wird in folgender Weise in Anwendung gebracht: Der Extraktor *A* wird bei *d* mit einem Pfropfen reiner Baumwolle lose verschlossen und alsdann die Röhre *o* mittelst eines Korkes eingefügt. Alsdann bringt man den abgewogene resp. zerknirschten Samen durch den Tubulus *f* in die weite Röhre *cc*. Die Substanz muss gleichförmig in dem Spatium vertheilt werden und darf nur  $\frac{7}{8}$  desselben ausfüllen. So gefüllt, wird der Extraktor mittelst der Röhren *c* und *o* mit dem Siedkolben *B* verbunden. Man giesst nun durch den Tubulus *f* so lange Canadol auf die Substanz, bis sich in *B* eine Flüssigkeitsschicht von ca.  $\frac{3}{4}$ “ angesammelt hat, setzt dann den Helm *C* mit dem Kühler *D* auf und füllt die Röhre *mm* mit kaltem Wasser oder, wenn es zu haben ist, mit Eis. Der Apparat wird mittelst eines kräftigen Retortenhalters aufgestellt; zweckmässig benutzt man den Retortenhalter mit doppelter Klemme, um sowol *A*, wie auch *D* zu befestigen. So vorgerichtet, erhitzt man die Flüssigkeit

in *B* zum Sieden. Die Dämpfe steigen durch die Röhre *e* nach *b* und fließen condensirt so lange nach *B* zurück, bis der Inhalt in *cc* die Temperatur des siedenden Canadols erlangt hat. Ist dieses geschehen, so steigen die Dämpfe durch *A* nach dem Helm *C* und werden hier anfangs vollständig condensirt, später jedoch, wenn der Helm sich stark erhitzt hat, treten die Dämpfe durch *k* nach *I*, wo sie vollständig durch das kalte Wasser, resp. Eis verdichtet werden und durch die seitlich gebogene Röhre *k* nach dem Helm zurückfließen. Die verdichteten Canadoldämpfe fließen durch *i* und den Tubulus *f* nach *A* und gelangen zuletzt durch die Röhre *o* nach *B* zurück. Die Röhre *g* dient zum Aus- und Einlassen der atmosphärischen Luft beim Temperaturwechsel. Auf diese Weise ist es möglich, mit verhältnissmässig geringen Mengen Canadol ziemlich erhebliche Quantitäten Samen zu entölen. Wenn bei *o* die Flüssigkeit farblos und klar abfließt, kann man annehmen, dass der Samen vollständig entölt ist. Das mit fetten Oelen geschwängerte Canadol wird nun durch Destillation von dem fetten Oele getrennt und letzteres gewogen. Das Canadol, welches man zum Ausziehen angewendet, darf nur ein spec. Gewicht von 0,66 bis 0,68 und einen Siedepunkt von 50 bis 80° C. haben. Eine derartige Bestimmung kann bei einiger Uebung bequem in 1½ bis 2 Stunden gemacht werden.

Später hat der Verf. eine Reihe von Versuchen mit denjenigen Samen angestellt, welche bezüglich der Oelgewinnung wichtige Handelsartikel bilden. Ausserdem hat er auch die Traubenkerne (*Vitis vinifera*) auf ihren Oelgehalt geprüft, weil sie bezüglich der Darstellung eines guten Speiseöles gewiss einer Beachtung werth zu halten sind. Von den nachfolgenden Pflanzensamen wurde der Oelgehalt mittelst des Oleometers bestimmt: von Lein (*Linum usitatissimum*), Hanf (*Cannabis sativa*), Mohn (*Papaver somniferum*), Wallnuss (*Juglans regia*), Mandeln (*Amygdalus communis*), Traubenkernen (*Vitis vinifera*)<sup>1)</sup>. 100 Gewichtstheile dieser verschiedenen Samenarten ergaben an Oel:

	Lein	Hanf	Mohn	Wallnüsse	Mandeln	Traubenkerne
1.	25,6666	25,1145	48,3368	49,3304	43,3684	16,9934
2.	26,0498	25,6834	48,9888	48,9876	50,3360	18,1460
3.	26,8889	25,9341	48,9103	49,9146	52,0014	17,3331
4.	25,9999	26,0433	49,1233	50,3306	54,3320	17,3691
5.	27,3470	25,8711	49,6032	51,4403	54,3160	17,8891
6.	28,0453	25,7633	49,9833	50,6680	52,9876	19,0231
7.	27,8914	25,8114	50,0123	50,3128	54,8888	18,2268
8.	27,7731	25,9114	50,1223	50,1406	55,3688	17,9988
9.	28,1403	26,2214	49,6123	50,1391	54,3991	18,2360
10.	27,7314	26,3994	49,3378	49,3360	52,1681	18,3460

Fig. 100.



1) Vergl. die Arbeit von Fitz über das Traubenkernöl im Jahresberichte 1871 p. 672.

Demnach haben diese sechs Samen einen durchschnittlichen Oelgehalt von 27,15337 25,87533 49,40304 50,06000 52,41652 17,95614.

Das spec. Gewicht der sechs reinen Oele wurde bei  $+ 15^{\circ}$  C. durchschnittlich gefunden:

0,9347    0,9276    0,9247    0,9264    0,9180    0,9222.

Bei allen von dem Verf. mitgetheilten Untersuchungen wurde das fette Oel von dem Lösungsmittel durch Destillation, resp. Abdampfen getrennt und die Menge desselben direct durch das Gewicht bestimmt. Diese Methode giebt zwar sehr genaue Resultate, ist aber in den meisten Fällen sehr zeitraubend und erfordert eine grosse Sorgfalt. Ausserdem sind selbstverständlich die benöthigten Destillations- und Abdampfapparate zu beschaffen, deren Handhabung dem Laien nicht geläufig ist. Aus diesem Grunde schien es mir wünschenswerth, auf eine minder umständliche Weise den Oelgehalt des Canadol-Auszuges zu bestimmen, ohne die Genauigkeit der Ermittlung zu beeinträchtigen. Das spec. Gewicht der fetten Pflanzenöle ist bedeutend höher als das des zum Extrahiren in Anwendung kommenden Canadol, weshalb das spec. Gewicht des Canadolauszuges mit der Zunahme des Gehaltes an fettem Oel sich steigern muss. Durch eine grosse Anzahl directer Versuche wurde ermittelt, dass beim Vermischen von Canadol mit den betreffenden reinen fetten Pflanzenölen keine Raumveränderung in so erheblichem Maass stattfindet, dass dadurch die Bestimmung des specifischen Gewichtes alterirt würde. Die Mischungen wurden stets nach dem Gewichte bei  $+ 15^{\circ}$  C. gemacht. Das spec. Gewicht der Mischung wurde sowohl mit dem Aräometer wie auch mit dem Pyknometer bestimmt. So entspricht z. B. einem Gemisch aus gleichen Gewichtstheilen Rübol und Canadol (von 0,68 spec. Gewicht) das spec. Gewicht 0,77948 = 50 Gewichtsprocente Rübol. Um nun aus dem spec. Gewichte des Canadolauszuges den Oelgehalt des Samens zu erschliessen, verfährt man in folgender Weise: 100 Grm. des geknirschten Samens werden nach der früher angegebenen Methode im Oleometer extrahirt und der Auszug wird nach dem Erkalten in einen hohen Glasylinder gegeben (circa 300 Millimeter hoch und 25 Millimeter lichte Weite); derselbe ist mit einer Marke versehen, bis zu welcher er gefüllt 100 Kubikcentim. Flüssigkeit fasst. Man spült den Siedkolben mit reinem Canadonach, füllt den Glasylinder bis auf 100 Kubikcentim. und senkt nach vorsichtigem Mischen der Flüssigkeit und nachdem man dieselbe auf  $+ 15^{\circ}$  C. gebracht hat, das Aräometer ein. Das gefundene spec. Gewicht entspricht einem bestimmten Gehalt an fettem Oel. Da die fetten Pflanzenöle verschiedene specifische Gewichte haben, so mussten für die verschiedenen Samen. resp. Oele auch besondere Vergleichstabellen angefertigt werden.

In nachstehender Tabelle findet man die specifischen Gewichte eines Canadolauszuges, welche einem bestimmten Procentgehalt an reinem Oel entsprechen. Das Aräometer, welches Verf. benutzt, hat eine Scala, welche von 0,68 bis 0,80 reicht (bei  $+ 15^{\circ}$  C.). Der Abstand dieser beiden Punkte beträgt ungefähr 120 Millimeter, so dass die Unterabtheilungen noch bequem abzulesen sind. Für die meisten Zwecke reicht eine Bestimmung bis zur vierten Decimalstelle aus. Nur in denjenigen Fällen, wo es sich bei Samen-

lieferungen um sehr bedeutende Posten handelt, muss man zuweilen noch die sechste Decimalstelle mit in Betracht ziehen.

Spec. Gew. des Canadolauszuges der Oelsamen bei +15° C.							Proc.- satz
Rüböl	Leinöl	Hanföl	Mohnöl	Nussöl	Mandelöl	Trauben- kernöl	Gew.- Proc.
68000	0,680000	0,6800000	0,6800000	0,680000	0,6800000	0,6800000	0
68199	0,682145	0,6820946	0,6820738	0,682086	0,6820254	0,6820556	1
68398	0,684290	0,6841892	0,6841476	0,684172	0,6840508	0,6841112	2
68597	0,686435	0,6862838	0,6862214	0,686258	0,6860769	0,6861068	3
68796	0,688580	0,6883784	0,6882952	0,688344	0,6881016	0,6882214	4
68995	0,690725	0,6904730	0,6903690	0,690430	0,6901270	0,6902780	5
69194	0,692870	0,6925676	0,6924428	0,692516	0,6921524	0,6923336	6
69393	0,695015	0,6946622	0,6945166	0,694602	0,6941778	0,6943892	7
69590	0,697160	0,6967568	0,6965904	0,696688	0,6962032	0,6964448	8
69789	0,699305	0,6988514	0,6986642	0,698774	0,6982286	0,6985004	9
69988	0,701450	0,7009460	0,7007380	0,700860	0,7002540	0,7005560	10
70187	0,703595	0,7030406	0,7028118	0,702946	0,7022794	0,7026116	11
70386	0,705740	0,7051352	0,7048856	0,705032	0,7043048	0,7046672	12
70585	0,707885	0,7072298	0,7069594	0,707118	0,7063302	0,7067228	13
70784	0,710030	0,7093244	0,7090332	0,709204	0,7083556	0,7087784	14
70983	0,712175	0,7114190	0,7111070	0,711298	0,7103810	0,7108340	15
71182	0,714320	0,7135136	0,7131808	0,713376	0,7124064	0,7128896	16
71381	0,716465	0,7156082	0,7152546	0,715462	0,7144318	0,7149452	17
71580	0,718610	0,7177028	0,7173284	0,717548	0,7164572	0,7170008	18
71779	0,720755	0,7197974	0,7194022	0,719634	0,7184826	0,7190364	19
71978	0,722900	0,7218920	0,7214760	0,721720	0,7205080	0,7211120	20
72177	0,725045	0,7239866	0,7235498	0,723806	0,7225334	0,7231676	21
72376	0,727190	0,7260812	0,7256236	0,725892	0,7245588	0,7252232	22
72575	0,729335	0,7281758	0,7276974	0,727978	0,7265842	0,7272788	23
72774	0,731480	0,7302704	0,7297712	0,730064	0,7286096	0,7293344	24
72973	0,733625	0,7323650	0,7318450	0,732150	0,7306350	0,7313900	25
73172	0,735770	0,7344596	0,7339188	0,734236	0,7326604	0,7334456	26
73371	0,737915	0,7365542	0,7359926	0,736322	0,7346858	0,7355012	27
73570	0,740060	0,7386488	0,7380664	0,738408	0,7367112	0,7375568	28
73769	0,742205	0,7407434	0,7401402	0,740494	0,7387366	0,7396124	29
73968	0,744350	0,7428380	0,7422140	0,742580	0,7407620	0,7416680	30
74167	0,746495	0,7449326	0,7442878	0,744666	0,7427874	0,7437236	31
74366	0,748640	0,7470272	0,7463616	0,746752	0,7448128	0,7457792	32
74565	0,750785	0,7491218	0,7484354	0,748838	0,7468381	0,7478348	33
74764	0,752930	0,7512164	0,7505092	0,750924	0,7488636	0,7498904	34
74963	0,755075	0,7533110	0,7525830	0,753010	0,7508890	0,7519460	35
75162	0,757220	0,7554056	0,7546568	0,755096	0,7529144	0,7540016	36
75361	0,759365	0,7575002	0,7567306	0,757182	0,7549398	0,7560572	37
75560	0,761510	0,7595948	0,7588044	0,759268	0,7569652	0,7581128	38
75759	0,763655	0,7616894	0,7608782	0,761354	0,7589906	0,7601684	39
75958	0,765800	0,7637840	0,7629520	0,763440	0,7610160	0,7622240	40
76157	0,767945	0,7658786	0,7650258	0,765526	0,7630414	0,7642796	41
76356	0,770090	0,7679732	0,7670996	0,767612	0,7650668	0,7663352	42
76555	0,772235	0,7700678	0,7691734	0,769698	0,7670922	0,7683908	43
76754	0,774380	0,7721624	0,7712472	0,771784	0,7691176	0,7704464	44
76953	0,776525	0,7742570	0,7733210	0,773870	0,7711430	0,7725020	45
77152	0,778670	0,7763516	0,7753948	0,775956	0,7731684	0,7745576	46
77351	0,780815	0,7784462	0,7774686	0,778042	0,7751938	0,7766032	47
77550	0,782960	0,7805408	0,7795324	0,780128	0,7772192	0,7786688	48
77749	0,785105	0,7826354	0,7816062	0,782214	0,7792446	0,7807244	49
77948	0,787250	0,7847300	0,7836800	0,784300	0,7812700	0,7827800	50



Zum Ausziehen der Oelsamen mit einem flüchtigen Lösungsmittel (Canadol)<sup>1)</sup> behufs Darstellung von Speise- und Maschinenölen hat Herm. Vohl<sup>2)</sup> (in Köln) neuerdings einen Apparat construirt, auf dessen Beschreibung wir verweisen. Wir entnehmen aus dem Aufsatze, dass das Extrahiren der Oelsamen mit einem leichtflüchtigen Lösungsmittel statt der kalten und warmen Pressung immer mehr Aufnahme findet, einestheils weil die Ausbeute eine grössere und andernteils weil die Qualität eine ungleich bessere ist, ohne dass die Rückstände (sonst Presskuchen) in irgend einer Weise bezüglich ihres Werthes als Viehfutter beeinträchtigt werden. Man hat es bei richtiger Wahl des Lösungsmittels ganz in der Hand, ein Oel mit verschiedenen Eigenschaften (Qualitäten) aus ein und derselben Samenart zu erzielen, was bei dem Oelschlagen, resp. Pressen durch die Kalt- und Warmpressung niemals gleich sicher und vollkommen zu erreichen war. Auch können Samen, welche vermittelt der alten Schlag- und Pressmethode keine lohnende Ausbeute gaben, nach der Extraktionsmethode noch mit Erfolg auf Oel verarbeitet werden. Ein grosser Uebelstand bei der Extraktionsmethode war lange Zeit die Verunreinigung oder Zersetzung des Lösungsmittels und die Schwierigkeit der Extraktion der von den Samenrückständen aufgesaugten Lösungsflüssigkeit. Durch ersteres wurde das gewonnene Oel verunreinigt, durch letzteres ausser einem erheblichen Verlust an Lösungsflüssigkeit eine schlechte Qualität der Samenrückstände erzielt, wodurch sie zur Verwendung als Viehfutter mehr oder minder untauglich wurden. Vieljährige Erfahrungen haben die Vorzüge des Canadol dem Schwefelkohlenstoffe gegenüber bestätigt, so dass es nicht mehr in Frage stehen kann, dass der Schwefelkohlenstoff als Lösungsmittel bei Bereitung von Speise- und Maschinenöl in den Hintergrund treten muss. Die Schwierigkeiten, welche sich bei dieser Methode darbieten, lagen fast lediglich in der Konstruktion der dazu zu benutzenden Apparate und wenn man auch noch im Lauf der Zeit eine Menge wichtiger Verbesserungen und Entdeckungen bezüglich der Oelsamen-Extraktion und der dabei anzuwendenden Apparate machen wird, so kann man doch schon jetzt mit den bestehenden Apparaten eine sichere und lohnende Fabrikation fortführen. — In der neuesten Zeit hat Vohl Versuche angestellt, um mittelst dieser Methode die Cacaobohnen zu entölen, und ist zu sehr günstigen Resultaten gelangt. Da dieses Lösungsmittel das Theobromin nicht zu lösen vermag, so behält die Cacaomasse ihren ganzen Theobromingehalt; die Ausbeute an Cacaobutter ist grösser und von guter Qualität. Das Aroma der Cacaomasse wird durch diese Methode nicht eingebüsst. Auch lässt sich diese Methode zum Entfetten der Knochen mit Vortheil anwenden, wodurch man eine Knochenmasse erhält, die zu Messerheften etc. verarbeitet, ihre blendende Weisse beständig behält und ausserdem viel leichter in der Masse zu färben ist. Dasselbe gilt von dem echten Elfenbein und Narwall-Elfen-

1) Vergl. Jahresbericht 1866 p. 492.

2) H. Vohl, Dingl. Journ. CCI p. 165 u. 171; Polyt. Centralbl. 1871 p. 1165; Chem. Centralbl. 1871 p. 536; Deutsche Industriezeit. 1871 p. 364; Chem. News 1871 Nr. 619 p. 168.

bein. Das Fett, welches man auf diese Weise den Knochen entsogen hat, kann ohne weitere Läuterung zur Seifen- und Lichtefabrikation verwendet werden. — Knochen, welche auf diese Weise entfettet sind, ergeben einen vorzüglichen Leim und ist die Ausbeute desselben vermehrt. Vielfach scheint man noch zu glauben, dass man in pecuniärer Beziehung dem Schwefelkohlenstoff den Vorzug vor dem Canadol geben müsse, weil ersterer billiger ist wie das letztere. Dies ist aber durchaus nicht richtig, denn um eine gewisse Menge geknirschten Samens mit Canadol oder Schwefelkohlenstoff zu benetzen und zu tränken, hat man von beiden Flüssigkeiten ein gleiches Volumen nöthig. Dieses Quantum muss beim Extrahiren stets um ein Gewisses überschritten werden, bei dem Vohl'schen Apparat um etwa  $\frac{1}{3}$ . Der Verbrauch verschiedener Lösungsmittel bei der Oelextraktion wird demnach dem Volumen nach stets gleich sein, dagegen kann das Gewichtsquantum sehr variiren und bei sonst gleichen chemischen Eigenschaften wird der Vortheil bei der Anwendung sich auf der Seite der specifisch leichtesten Flüssigkeit befinden. Das spec. Gewicht des Canadol ist 0,68, das des Schwefelkohlenstoffes 1,265. Die Gewichte gleicher Volumina dieser Flüssigkeiten verhalten sich demnach wie ihre spec. Gewichte, d. h. ein Volumen Schwefelkohlenstoff wird fast doppelt so viel wie ein gleiches Volumen Canadol wiegen oder man muss von Schwefelkohlenstoff beim Extrahiren fast das doppelte Gewicht des anzuwendenden Canadol nehmen. Gut gereinigtes Canadol kostet pro Ctr. à 50 Kilogr. 12 Thlr., gut gereinigter Schwefelkohlenstoff 10 Thlr. Demnach kosten 100 Liter Canadol 16 Thlr.  $9\frac{3}{5}$  Sgr. und 100 Liter Schwefelkohlenstoff 25 Thlr. 9 Sgr. Man wird daher bei Anwendung des Schwefelkohlenstoffes für jede 100 Liter 8 Thlr.  $29\frac{3}{5}$  Sgr. mehr wie bei Canadol ausgeben müssen. Hiernach ist auch in pecuniärer Beziehung das Canadol bei der Oelsamen-Extraktion dem Schwefelkohlenstoffe vorzuziehen.

H. Haedicke<sup>1)</sup> (in Kiel) beschreibt die Anwendung des Schwefelkohlenstoffes zur Extraktion von Oel<sup>2)</sup>.

G. P. Clarke<sup>3)</sup> hat die Reaktionen verschiedener Oele gegen Schwefelsäure untersucht, weil die Angaben in den Büchern darüber unvollständig sind. Die Dichte der Oele, welche möglichst rein untersucht wurden, wurde bei 15° bestimmt. Der Zusatz von Schwefelsäure rief den charakteristischen Geruch der Oele leichter hervor als das Erwärmen. Das Verhältniss von Oel zu Säure war in Tropfen 25 : 1. Käufliche *Oel-säure* aus destillirtem Palmöl bildet sofort einen braunrothen Fleck mit dunklem äusseren Ring, es treten kleine Theilchen auf, welche auf der Oberfläche umherschweben. Beim Rühren wird die Masse gleichmässig chocoladenbraun, dann allmählig streifig und setzt eine weisse Haut ab. Dichte 902,346. Erstarrungstemp. 4°. — Käufliche *Oel-säure* aus Baumwollensamenfett bildet

1) H. Haedicke, Dingl. Journ. CCI p. 427.

2) Jahresbericht 1864 p. 488; 1865 p. 559; 1866 p. 492; 1867 p. 519; 1868 p. 598.

3) G. P. Clarke, Chemie. News 1871 Nr. 592 p. 145; Monlt. scientif. 1871 p. 418; Chem. Centralbl. 1871 p. 376.

sofort einen tief rothen Fleck mit concentrischen Ringen, wird beim Rühren purpurroth, nicht streifig und behält diese Färbung längere Zeit. Dichte 915,924. Erstarrungstemp. 5°. — Gebleichtes neutrales *Olein* aus Palmöl. Anfangs grünlich gelber Fleck mit schwachem Kerne; eine Anzahl convergirende Zellen treten auf und bilden einen braunen sich schnell drehenden Kern, der Fäden aussendet, welche concentrische Ringe bilden. Beim Rühren entstehen braune Flecke und durchsichtige Streifen, welche dem Oel ein marmorirtes Ansehen ertheilen. Dichte 914,381. Erstarrungstemp. 10°. — Neutrales *Olein* aus Talg. Hellgelbe Flecke, der Kern bildet eine gerade, an den Enden büstenförmige Linie; von ihm gehen rothe Strahlen aus und in kurzer Zeit ist das ganze Oel hellroth gefärbt. Beim Rühren dunkelorange. Dichte 917,159. Erstarrungstemp. 5°. — *Schmalzöl*. Grünlich gelber Fleck ohne Kern; ein dunkelbrauner Ring umgibt den Rand des Oels und schickt braune Streifen nach der Mitte. Beim Rühren füllt sich das Oel mit braunen Tröpfchen, welche sich schnell drehen und Gasbläschen entwickeln. Dichte 920,245. — *Erdnussöl*. Gelber Fleck, der sich hin und her bewegt und eine orangefarbene Kruste auf der Oberfläche des Oels abscheidet. Beim Rühren wird das Oel streifig braun und entwickelt Gas. Dichte 921,788. Erstarrungstemp. — 2°. — Ostindisches *Ricinusöl*. Schwach gelber Fleck mit mehreren durchsichtigen Kernen. Beim Rühren wird das Oel fast farblos und entwickelt Gasblasen. Dichte 963,757. — *Leindotteröl*. Ovaler Fleck, mit braunrothen concentrischen Ringen, von denen jeder dunkler wird, je mehr er sich der Mitte nähert; ein schwarzer sich schnell drehender Ring. Wird beim Rühren zu einer braunschwarzen, sich schnell verdickenden Masse. Dichte 932,897. — *Wallrathöl*. Brauner Fleck, der von einem schwarzen Kerne nach der Peripherie ausstrahlt und von einem sehr schwachen gelben Ringe umgeben ist. Beim Rühren wird der Fleck hell purpurn, dann dunkel purpurn und zuletzt braunroth. Dichte 885,682. — Helles *Robbenöl*. Orangefarbener, sich schnell drehender Fleck, welcher purpurne, einen grossen Ring bildende Streifen aussendet. Beim Rühren wird es schön roth, dann schnell dunkel und füllt sich mit dunklen Flecken. Dichte 926,108. — *Gallipoli (Oliven-) Oel*. Anfangs farblos, dann schwach orangefarbener Fleck, von dem eine graue Kruste auf die Oberfläche aufsteigt. Färbt sich beim Rühren erst grün, dann grau, und wird zu einer streifigen Masse mit dunklem Kern. Dichte 919,628. — *Nigeröl*. Anfangs farblos, später dunkel werdender Fleck, während schwarze Ringe von der Peripherie zum Centrum laufen; diese bilden einen dunklen Kern, der sich streckt und zur geraden Linie wird und eine graue Kruste an der Oberfläche des Oeles abscheidet. Wird beim Rühren erst olivenfarbig, dann rothbraun und zuletzt dunkelgrün. Dichte 928,577. — *Harzöl*. Kleiner blutrother Fleck mit scharf begrenztem Rand, der ganz unverändert bleibt und sich nicht ausdehnt. Beim Rühren nimmt das Oel eine schöne orangerothe Farbe an und nach einigem Stehen erscheinen blutrothe Flecke. Dichte 990,606. — Beates *Olivenöl*. Fleck erst farblos, dann gelblich grün; beim Rühren olivengrün. Dichte 917,776. — Raffinirtes *Rüböl*. Hellgelber Fleck, mit rothen Ringen, wird allmählig dunkelbraun und setzt auf der Ober-

fläche des Oels eine braune Kruste ab; bildet beim Rühren eine schwarzbraune Masse. Dichte 910,011. — *Mohnöl*. Unbeweglicher, senfgelber Fleck, mit orangenen Ringen; beim Rühren erst ledergelb, zuletzt rothbraun, entwickelt Gas. Dichte 926,232. — *Senföl*. Dunkelgelber Fleck mit orangefarbenen Streifen; sich schnell rollender Kern. Beim Rühren röthlich braun. Dichte 918,270. — *Leberthran*. Orangefarbener Fleck mit dunkelrothem Kerne, der an der Oberfläche des Oels eine purpurne, bald braun werdende Kruste absetzt; wird beim Rühren bläulich-purpurn, dann rothpurpurn und endlich rothbraun mit streifigem Ansehen. Dichte 924,565. — *Mandelöl*. Fleck Anfangs farblos, dann grüngelb mit orangefarbenen Nucleus; wird beim Rühren olivenfarben und dann braun, mit marmorirtem Ansehen, entwickelt viel Gas. Dichte 919,010. — Jeder Versuch dauerte zehn Minuten und während der ganzen Zeit wurde die Probe mit einem Vergrösserungsglase beobachtet.

Beiträge zur Prüfung der Oele giebt auch F. A. Flückiger<sup>1)</sup>. J. Müller<sup>2)</sup> sucht die Spectralanalyse zur Erkennung der Oele zu verwenden.

### Kaffee und Thee.

Armand Müller<sup>3)</sup> untersuchte eine Probe von rohem grünlichem Rio-Kaffee, der durch seine geringe Ergiebigkeit, sowie einen eigenthümlichen, jedoch nicht gerade unangenehmen Beigeschmack eine Verfälschung vermuthen liess. In seinem Aussehen unterschied sich der fragliche Kaffee kaum vom echten; die Bohnen waren ziemlich gleichmässig sowohl in Farbe als Grösse und nur unter der Lupe erkannte man, dass einzelne etwas poröser waren als andere. Ein Theil des Kaffee wurde in einem Porcellanschälchen mit Wasser begossen und einige Zeit stehen gelassen. Schon nach einiger Zeit quollen einzelne Bohnen auf, während der grösste Theil unverändert blieb. Nach Zusatz von noch mehr Wasser wurde abfiltrirt. Die durchgehende Flüssigkeit war schwach bläulichgrün gefärbt, während auf dem Filter die Galle mit unveränderten Bohnen zurückblieb. Sie gab nach Wegnahme der letzteren und zum Sieden erhitzt mit Jodlösung die Stärkereaktion. Andere Stoffe, mit Ausnahme von circa 0,8 Proc. Unreinigkeiten, Sand etc., wurden nicht nachgewiesen. Im Filtrat konnten leicht nebst etwas (0,21 Proc.) mit Aether aus der zur Trockne verdampften Masse extrahirbarem Fett, das sich verseifen liess, Dextrin, Zucker, Leim, Proteïnsubstanzen und organische Farbstoffe erkannt werden. Die quantitative Analyse ergab folgende Resultate:

1) F. A. Flückiger, Schweiz. Wochenschrift für Pharm. 1870 p. 34; Buchner's Repertor. XIX p. 750; Chem. Centralbl. 1871 p. 55.

2) J. Müller, Poggend. Annal. CXCVIII p. 529; Chem. Centralbl. 1871 p. 717; Dingl. Journ. CXCVIII p. 529; Polyt. Centralbl. 1871 p. 316.

3) Armand Müller, Chem. Centralbl. 1871 p. 589; Polyt. Centralbl. 1871 p. 1455; Deutsche Industriezeit. 1871 p. 447.

Rückständige Kaffeebohnen	72,19 Proc.
Stärkemehl und Unreinigkeiten	10,32 "
Dextrin	
Gelöste Stärke	3,05 "
Zucker (0,34 Proc.)	
Verseifbares Fett	0,21 "
Protëinstoffe	2,13 "
Verlust (Wasser und Farbstoffe)	12,10 "
	100,00 Proc.

Diese Zahlen ergeben deutlich, dass die Verfälschung (circa 27 Proc.) dieses käuflichen Kaffee mit in Formen gepressten, wahrscheinlich neubackem Brot, dem man die entsprechende Färbung gegeben, ausgeführt wurde. Zur Prüfung eines Kaffee, dessen Echtheit bezweifelt wird, ist daher zu empfehlen, denselben vor dem Rösten einige Stunden in lauwarmes Wasser einzulegen, worauf dann der Betrug offen zu Tage tritt. Auch beim Rösten der Bohnen dürfte sich eine Verfälschung durch den auftretenden Geruch und die tiefere Färbung des Kaffee verrathen.

Phil. Zöller<sup>1)</sup> untersuchte Himalayathee, den v. Liebig von einem Besitzer grosser Theeplantagen am Himalaya erhalten hatte. Der Thee, eine vorzügliche Sorte, bestand vorzugsweise aus jungen noch wenig entwickelten Blättern, womit auch das Ergebniss der Aschenanalyse übereinstimmte; die Blätter enthielten, wie junge Blätter überhaupt, viel Kali und Phosphorsäure, aber wenig Kalk. Es gaben 100 Grm. 4,95 Wasser, 5,38 Stickstoff, 4,94 Theein und 5,63 Asche. Zur Bereitung des Extrakts wurden 100 Grm. lufttrockner Thee zweimal mit je 3 Liter kochenden Wassers infundirt, das Filtrat eingedampft, und der Rückstand bei 100° getrocknet: es wurden so gewonnen 36,26 Grm. Extrakt mit 4,04 Grm. (10,09 Proc.) Asche und 3,56 Grm. (11,46 Proc.) Asche. Die extrahirten Blätter wogen nach dem Trocknen bei 100° 58,83 Grm. und enthielten 1,80 Grm. (3,48 Proc.) Asche und 2,26 Grm. (3,06 Proc.) Stickstoff. Es enthielt in 100 Grm. die Asche

	<i>Thee</i>	<i>Extrakt</i>	<i>Blattrückstand</i>
Kali . . . . .	39,22	55,15	7,34
Natron . . . . .	0,65	0,68	0,69
Magnesia . . . . .	6,47	3,13	11,45
Kalk . . . . .	4,24	0,95	10,76
Eisenoxyd . . . . .	4,38	1,73	9,53
Manganoxydoxydul . . . . .	1,03	0,43	1,97
Chlor . . . . .	0,81	0,81	Spur
Phosphorsäure . . . . .	14,55	7,89	25,41
Schwefelsäure . . . . .	Spur	Spur	Spur
Kieselsäure (und Sand) . . . . .	4,35	2,92	7,57
Kohlensäure etc. . . . .	24,30	26,31	25,26

Um den Theingehalt zu bestimmen, wurde Thee bei 100° getrocknet, fein gepulvert und bis zur Verflüchtigung mit wenig verdünnter Schwefelsäure auf

1) Phil. Zöller, Ann. der Chem. u. Pharm. CLVIII p. 180; Buchner's Repertor. XX p. 457; Zeitschrift für Chemie 1871 p. 411; Chem. Centralbl. 1871 n. 222. Chem. News 1871 Nr. 603 p. 287.

dem Wasserbade digerirt, dann mit etwas Wasser verdünnt, mit Bleioxydhydrat gesättigt und mit 86procent. Alkohol ausgekocht. Die wenig gefärbte Lösung setzte über Nacht weisse Krystalle ab, welche v. Liebig für *Theobromin* hielt; sie verbrannten ohne Rückstand und gaben mit salpetersaurem Silber die für Theobromin charakteristische Silberverbindung. Die Flüssigkeit wurde mit Thierkohle entfärbt und gab beim Eindampfen den grössten Theil des Theins in seidenglänzenden Nadeln; der Rest wurde der Mutterlauge durch Aether entzogen. — Charakteristisch für den Thee ist sein grosser Gehalt an Manganoxyd und Eisenoxyd. — Aus der Analyse der Theessche lässt sich ferner erkennen, ob eine Theesorte bereits infundirt gewesen ist. — Das Thein ist nicht der einzige stickstoffhaltige Körper im Thee; von den 3,56 N Proc. kommen 1,73 auf das Thein; ist der Rest von 2,14 Proc. N im Casein enthalten, wie Peligot annimmt, so hätte der Thee 13,7 Proc. Eiweiss enthalten.

### Technologie des Wassers.

a) *Anwendung und Reinigung des Wassers.* A. Wagner <sup>1)</sup> (in München) spricht sich gegen die von Clark eingeführte Härtebestimmung des Wassers mittelst Titriren mit Seifenlösung aus. Bei dieser Methode gilt bekanntlich das Auftreten eines bleibenden Schaumes als Zeichen, dass sämtliche alkalische Erden durch die Seifenlösung als unlösliche Kalkseifen ausgefällt sind. Obgleich das Eintreten dieses Punktes gerade keine besonders scharfe Erscheinung ist, so lässt sich allerdings durch genügende Uebung unter günstigen Umständen eine für praktische Zwecke hinlängliche Sicherheit erreichen. Diese günstigen Umstände sind dann eingetreten, wenn das Wasser möglichst frei ist von Salzen der Magnesia. In dem Maasse jedoch, in dem der Gehalt an Magnesia steigt, sinkt der Werth dieser Methode. Den schlagendsten Beweis hierfür liefern die im Bericht über die Erhebungen der Wasserversorgungskommission der Stadt Wien im Jahre 1864 ausgeführten Untersuchungen. Es fand sich bei 9 Wässern (nach deutschen Härtegraden):

Aus directer Bestimmung berechneter Härtegrad		Durch Seifenlösung gefundene Härte	Hiermit zu wenig gefunden
an Kalk	an Magnesia		
12,23	1,37	12,22	1,38
11,02	1,17	10,88	1,31
10,48	2,40	10,94	1,94
8,86	3,16	8,80	3,22
12,47	2,75	11,44	3,78
12,04	4,15	12,00	4,19
15,30	4,98	14,86	5,32
17,69	3,45	17,00	4,14
36,42	10,68	35,69	11,41

1) A. Wagner, Dingl. Journ. CCI p. 426; Hessisches Gewerbebl. 1871 p. 368; Chem. Centralbl. 1871 p. 645; Deutsche Industriezeit. 1871 p. 458.

Diese Zahlen zeigen deutlich, dass die Härtebestimmung nur bei kleinem Magnesiagehalt einigermaßen zuverlässig ist; es giebt nämlich, wie ersichtlich, das Titriren mit Seifenlösung nur den Gehalt an Kalk, aber nicht den an Bittererde an. Bei merklichen Mengen von Magnesia verliert diese Bestimmungsart jeden Werth. Mit vollem Recht bezeichnet deshalb die Wiener Kommission die Härtebestimmung mittelst Seifenlösung als unzuverlässig und verwirft darum diese Methode. An den zahlreichen Wasseranalysen, von den Lehrern der Chemie an den Gewerbschulen vieler Städte Bayerns in Folge einer vom Staatsministerium gestellten Preisaufgabe ausgeführt, hat der Verf. sich wieder überzeugt, dass die Härtebestimmung durch Seifenlösung eine höchst unzuverlässige Methode ist, die selbst in den Händen geübter Fach-Chemiker unbrauchbare Resultate liefert; auch hier fand sich die Magnesia als besonders auf die Genauigkeit einwirkend. Nur bei sehr magnesiaarmen Wässern können Versuche dieser Art, ausgeführt von sehr geübten Fachleuten, einen annähernden Werth haben; im entgegengesetzten Fall sind alle Resultate irrig. Eine falsche Analyse ist aber weit schlimmer als gar keine. Eine Bestimmung der jeweiligen, oft nur geringen Veränderungen des Wassers durch diese Methode erreichen zu wollen, beruht auf Illusion. Weit zweckmässiger als das Clark'sche Verfahren ist die Wasseruntersuchung durch Gewichtsbestimmung, zu welcher genügen 1) Bestimmung der Gesamtzahl der aufgelösten Stoffe durch Abdampfen, 2) Bestimmung der an und für sich in Wasser löslichen Salze. Durch Subtraktion erhält man dann das Gewicht der durch Hülfe der Kohlensäure gelösten Erden, entsprechend der temporären Härte.

Alex. Müller<sup>1)</sup> hat seine Arbeiten über die Methoden der Wasseranalyse<sup>2)</sup> fortgesetzt; G. C. Wittstein<sup>3)</sup> bespricht die Bestimmung der organischen Substanz und der Salpetersäure im Trinkwasser; Fr. Goppelsröder<sup>4)</sup>, dem wir bereits ausgezeichnete Arbeiten über die Bestimmung der Salpetersäure in den Trinkwässern verdanken<sup>5)</sup>, hat seine Untersuchungen fortgesetzt; G. Bischof<sup>6)</sup> machte Mittheilung über die Bestimmung der Qualität von Trinkwasser. H. Vohl<sup>7)</sup> analysirte das Rheinwasser bei Köln. K. Knapp<sup>8)</sup> giebt Beiträge zur Bestimmung der Kohlensäure im Brunnenwasser.

Ueber den Salpetergehalt des Trinkwassers in verschiedenen Städten giebt A. Wagner<sup>9)</sup> (in München) in einem Bericht über die von

1) Alex. Müller, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1870 Nr. 17; Dingl. Journ. CXCIX p. 62.

2) Jahresbericht 1870 p. 531.

3) G. C. Wittstein, Vierteljahrsschrift für prakt. Pharm. 1871; Dingl. Journ. CC p. 123.

4) Fr. Goppelsröder, Journ. für prakt. Chemie IV p. 383.

5) Jahresbericht 1870 p. 531.

6) G. Bischof, Zeitschrift für analyt. Chemie 1871 p. 441.

7) H. Vohl, Dingl. Journ. CXCIX p. 311; Chem. Centralbl. 1871 p. 269.

8) K. Knapp, Ann. der Chemie und Pharm. CLVIII p. 112; Dingl. Journ. CC p. 311; Chem. Centralbl. 1871 p. 292.

9) A. Wagner, Dingl. Journ. CCI p. 428; Chem. Centralbl. 1871 p. 646; Deutsche Industrieseit. 1871 p. 84.

ihm ausgeführte Untersuchung der Münchener Brunnenwässer folgende Zusammenstellung. Von den untersuchten Brunnenwässern enthielten an Salpetersäure im Liter:

	München	Dorpat	Berlin	Leipzig	Dresden	Stettin
von 0 bis 0,1 Grm.	25 Proc.	37 Proc.	44 Proc.	11 Proc.	16 Proc.	79 Proc.
von 0,1 bis 0,2 Grm.	50 "	27 "	40 "	41 "	31 "	16 "
von 0,2 bis 0,3 Grm.	8 "	13 "	12 "	26 "	37 "	5 "
über 0,3 Grm.	17 "	23 "	4 "	22 "	16 "	— "

G. E. Lichtenberger<sup>1)</sup> ersann ein Wasserfilter. Hat man grössere Mengen von Wasser zu filtriren, so geschieht dies meist so, dass man in einem hölzernen Fass einen doppelten Boden anbringt und diesen mit mehreren Schichten Leinwand, Kies, Sand etc. bedeckt. Andere Filterstoffe sind nicht gut anwendbar, weil es schwer sein würde, dieselben so festzudrücken, dass keine Lücken blieben, durch welche das Wasser frei hindurch gehen könnte. Es ist aber immer umständlich und erfordert grosse Uebung, ein solches Filter gut vorzurichten; auch muss dasselbe wegen baldiger Verstopfung häufig erneuert werden. Viel bequemer ist der durch Fig. 101 dargestellte Apparat. Der Haupttheil desselben ist das mittlere Kupferrohr *a* mit Siebboden *b*. Dasselbe hat oberhalb einen vorstehenden Kupfer- oder Messingrand *c*, unten, etwas vom Boden entfernt, einen anderen *d*. An diese Ränder legen sich oben und unten zwei eiserne Flantschen *g* und *f* an, welche mittelst der Schrauben *hh* und deren Muttern *ii* zusammengezogen werden können, so dass sie das Rohr *a* festhalten. Oben ist bei *c* noch ein Gummiring zur Dichtung eingelegt. In die obere Flantsche *g* ist ein gewöhnliches Gasrohr von Eisen oder Blei (man kann auch Kupfer nehmen) fest eingeschraubt, welches sich nach oben fortsetzt und dem Apparat zunächst einen gewöhnlichen Messinghahn trägt. Das obere Ende dieses Rohres reicht bis in ein hochstehendes Wassergefäss oder eine Rinne, in welcher Wasser fliesst. Soll der Apparat in Benutzung genommen werden, so bedarf das Rohr *a* erst einer Füllung mit dem Filter-Material. Zu diesem Zwecke werden die Muttern *ii* so weit hinaufgeschraubt, als möglich. Dann kann man die untere Flantsche genügend weit abziehen, dass das Kupferrohr sich nach der Seite herausnehmen lässt. In dasselbe füllt man darauf eine Schicht Werg und übergieast sie mit Wasser, in welchem Löschpapier oder weisses Druckpapier in genügender Menge zerrührt ist; auf diese Papiermasse folgt dann feiner Sand. Die Höhe der Schichten richtet sich nach der Unreinheit des Wassers und der zu erreichenden Druckhöhe. Am besten bewährt sich dieser Apparat, wenn das Wasser durch sehr leichte Körper getrübt ist, z. B. durch Waldstaub, welcher sich beim Stehen nicht absetzt. Der Vorthail liegt darin, dass man die zum Filtriren nöthige Druckhöhe nicht durch die Höhe des oberen Gefässes zu erreichen braucht, welches dadurch sehr theuer würde, sondern durch die Länge des billigeren Zuleitungsrohres, und dass man nach Absperrung des Hahnes in wenigen Minuten das Rohr auslösen und eine neue

1) G. E. Lichtenberger, Dresdner Gewerbevereins-Zeitung 1871 Nr. 51; Polyt. Centr. 1871 p. 1363.



Füllung einbringen kann, falls die alte nicht mehr genügend filtrirt. Endlich ist es möglich, die filtrirte Wassermenge beliebig zu vermehren, indem man einige solche Apparate neben einander an demselben Obergefäss anbringt und neben einander unten in eine Rinne ausfliessen lässt, während man beim Sandfilter beschränkt ist.

Das beistehend im verticalen Durchschnitt abgebildete Hochdruck-Wasserfilter von E. Busse & Co. (in London<sup>1</sup>) E. C., *Montwell-Street 8*) hat folgende Einrichtung. Das Wasser tritt (Fig. 102) aus der

Fig. 101.

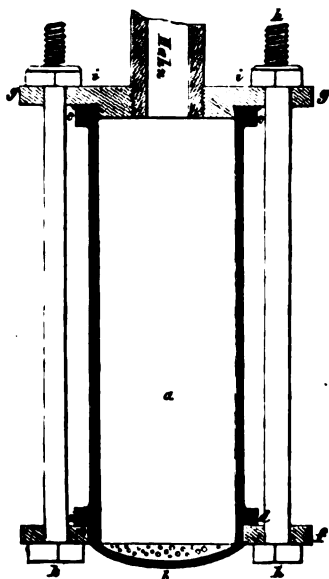
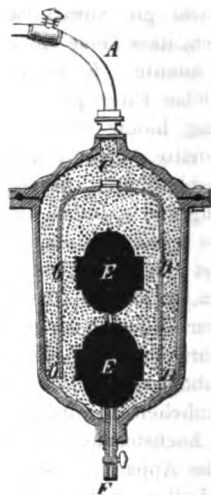


Fig. 102.



Leitung durch das mit einem Hahn versehene Rohr *A* in den oberen Theil *C*, geht von hier durch eine lose Füllung von Knochenkohle nach *DD*, steigt von hier in dem Glascylinder *BB* wieder durch lose Knochenkohle bis zu der comprimirt reinen Knochenkohle *E*, aus der es endlich nach dem mit Hahn versehenen Abflussrohre *F* gelangt. Das Wasser hat also eine dreimalige Filtrirung durchzumachen, so dass es sehr vollkommen gereinigt wird. Da das Filter direct mit der Wasserleitung in Verbindung steht, so liefert es bei geöffneten Hähnen ununterbrochen reines Wasser. Es wird aus Eisen hergestellt und im Innern emaillirt; im Aeussern zeigen die von Busse & Co. gelieferten Apparate sehr hübsche Ausführung. Die Reinigung des Filters lässt sich leicht in einigen Minuten ausführen.

J. W. Gunning<sup>2</sup>) stellte Versuche an über die Einwirkung des

1) Deutsche Industriezeit. 1871 p. 285.

2) J. W. Gunning, Maandbl. 1871 p. 98; Chem. Centralbl. 1871 p. 417.

Wassers und der Salze auf Eisenoxydlösungen<sup>1)</sup>. Trübes Wasser kann man durch Zusatz von nur  $\frac{1}{30000}$  Eisenchlorid klären; es scheidet sich Eisenoxydhydrat in Flocken ab, welches die trübenden Theile mit niederschlägt. Dieser Niederschlag kann zu Stande kommen durch den Gehalt des Wassers an doppeltkohlensaurem Kalk und Magnesia und unabhängig davon durch die suspendirten Colloidstoffe. Krecke hielt dagegen die suspendirten Colloidstoffe für unfähig, die Eisensalze zu zersetzen, machte aber darauf aufmerksam, dass, nach Graham und nach Péan St. Gilles, selbst kleine Mengen neutraler Salze (Kochsalz, schwefelsaures Natron) genügen, das colloide Eisenoxyd aus seinen Lösungen abzuscheiden; denn durch suspendirte Theilchen getrübbtes destillirtes Wasser wird durch Eisenchlorid nicht geklärt, wohl aber auf nachträglichen Zusatz von Kochsalz und schwefelsauren Natron. Verf. bestreitet diese Auffassung. Eine frisch bereitete Lösung von Eisenchlorid (1:80000) ist völlig farblos, wird aber durch Wärme oder Licht schnell gelbbraun. Durch Erwärmen der Lösung auf 30 bis 35° ist die Trennung in Säure und Basis in  $\frac{1}{4}$  Stunde vollständig, das colloide Eisenoxyd ist im Zustande vollkommener Lösung vorhanden, aber durch die gewöhnlichen Reagentien (Schwefelcyankalium, Ferrocyankalium, Ferridcyankalium und Schwefelwasserstoff, Kalilauge, Schwefelalkalien, Tannin) nicht mehr nachweisbar. Durch neutrale Alkalisalze wird jedoch dieses gelöste colloide Eisenoxyd sofort vollständig gefällt, aber nur von stärkeren Lösungen derselben, wie sie in dem beregten Falle nicht vorhanden sind. Namentlich gilt dies vom Chlornatrium: die colloide Lösung wird weder durch kleinere, noch durch grössere Mengen Kochsalz, weder in der Wärme, noch in der Kälte, noch nach tage- und wochenlangem Stehen getrübt; erst wenn die Flüssigkeit ganz mit festem Kochsalze gesättigt wird, scheidet sich braungelbes, unlösliches Eisenoxydhydrat ab; ebenso verhalten sich andere lösliche Chloride wie Salmiak, Chlorkalium, Chlormagnesium und Chlorbarium. Auch auf die Schnelligkeit, mit welcher frisch bereitete Eisenchloridlösung (1:80000) dissociirt wird, hat Chlornatrium, selbst wenn seine Menge 20 Mal so gross ist als die des Eisenchlorids keinen merkbaren Einfluss; noch concentrirtere Kochsalzlösungen scheinen aber die Dissociation eher zu verzögern als zu beschleunigen. Ganz anders verhalten sich die Nitrate und Sulfate, und zwar verschieden gegen frisch bereitete und gegen dissociirte Lösungen. Glaubersalz oder schwefelsaurer Kalk (0,05—0,50 Grm.) bringen in frisch bereiteten Eisenchloridlösungen (1:80000) nur einen Niederschlag von basisch schwefelsaurem Eisenoxyd hervor, bei Zusatz von weniger Sulfat (0,03—0,04 im Liter) tritt aber erst nach einigen Tagen blosse Trübung ein, bei mehr schon nach einigen Stunden. War die Lösung aber schon älter (dissociirt), so bewirken die Sulfate neben der Abscheidung von basischem Sulfat auch die von Eisenoxydhydrat oder von Eisenoxydhydrat allein. Es hängt also von dem Gehalte des Wassers an Kalksulfat und von dem Zustande der zugesetzten Eisenlösung ab, ob man eine blosse Trübung oder einen sehr lang-

1) Jahresbericht 1869 p. 496.

sam erscheinenden Niederschlag erhält. Eine Lösung der im Flusswasser enthaltenen Salze zeigt auf Zusatz von Eisenchlorid nicht dieselben Erscheinungen, wie natürliches Flusswasser, die Salze sind also nicht die Ursache der im Flusswasser durch Eisenchlorid bewirkten schnellen Trübung.

F. W. Krecke<sup>1)</sup> bestreitet diese Angaben Gunning's. Eine frisch bereitete Lösung von Eisenchlorid (0,1 Kubikcent. einer Lösung, welche im Kubikcent. 0,820 Grm. enthält, in 1 Liter Wasser) giebt, mit den von Gunning aufgezählten Reagentien sofort zusammengebracht, die Eisenreaction. blieb die anfänglich farblose Lösung 15 Min. stehen, so war sie braunroth geworden und hatte sich die Dissociation anscheinend vollzogen, aber alle Reactionen traten noch wie vorher ein; nach einem Tage gab das Rhodankalium und das Ferrocyankalium keine Reaction mehr, aber die übrigen Reagentien noch so stark wie vorher, wenn auch langsamer. Eine durch Dissociation erhaltene Lösung von colloidem Eisenoxyd (mit 0,0158 Grm. Eisenoxyd im Liter, eben so viel Eisen als die Chloridlösung enthielt) verhielt sich wie die Lösung, welche einen Tag gestanden hatte. Daraus folgt, dass in einer Eisenlösung, welche schon nach 15 Min. Zeichen der Dissociation darbietet, diese erst nach einem Tage vollendet ist. Damit stimmt eine frühere Erfahrung des Verf.'s, wonach in einer 1 proc. Eisenlösung, welche bei 68° bereits Spuren von Dissociation zeigt, bei 75° nur 2,7 Proc. Salz zersetzt sind. Der Niederschlag von Eisenoxydhydrat in dissociirten Lösungen kommt ferner durch Neutralsalze nicht zu Stande, wenn das destillirte Wasser durch Stehen an der Luft Kohlensäure aufgenommen hatte, und wenn, wie dies gewöhnlich der Fall, salzsäurehaltiges Eisenchlorid zu dem Versuche verwendet wurde. Der Verf. bediente sich daher zu den Versuchen ausgekochten und unter Luftabschluss wieder abgekühlten Wassers und stellte die Eisenchloridlösung dar, indem er Eisenchlorürlösung bei 50° so lange mit Chlor behandelte, bis kein Chlorür mehr nachweisbar war, die Lösung eindampfte und die Krystalle in Wasser löste. Der Verf. stellte nur verdünnte Lösungen der von Gunning genannten Chloride dar, versetzte sie mit 0,1 Kubikcent. einer Eisenchloridlösung (mit 0,82 Grm. Eisenchlorid im Kubikcent.) und verschloss die Flaschen. Die Lösungen nahmen bald eine rothbraune Färbung an, aber erst nach 6—10 Stunden, je nach der Höhe der Lufttemperatur, konnten Trübungen wahrgenommen werden, die sich später absetzten; die Flocken waren aber feiner als die in trüben Flüssigkeiten entstehenden und sanken deshalb auch langsamer. Kochen brachte sofort einen Niederschlag zu Stande. Setzt man dagegen dem Wasser 0,002 Grm. HCl per Liter zu oder leitet gewaschene Kohlensäure in dasselbe, so scheidet sich kein Eisenoxyd ab. Getrübtes (ausgekochtes) destillirtes Wasser klärt sich durch Eisenchlorid allein selbst nach Wochen und beim Kochen nicht, wohl aber nach einigen Minuten bei gleichzeitiger Gegenwart von Chloriden. Die trübenden Stoffe bewirken also zwar für sich nicht die Abscheidung, beschleunigen sie aber doch. Dass suspendirte Theilchen

1) F. W. Krecke, Maandbl. 1871 p. 144; Journ. f. prakt. Chemie III p. 304; Centralbl. 1871 p. 418.

durch ihre Flächenanziehung die Abscheidung des Hydrats beschleunigen können, ergiebt folgender Versuch. Zu 1 Liter Wasser wurde ausgewaschener schwefelsaurer Baryt gesetzt, zu diesem und zu einem anderen ferner gleichviel Natronlauge und Eisenchlorid; die klare Flüssigkeit gab erst nach 1—2 Stunden einen Niederschlag.

Ueber Weichmachen von Kesselspeisewasser arbeitete Joh. Stingl<sup>1)</sup> (im Laboratorium von Prof. Alex. Bauer in Wien). Auf dem Südbahnhofe in Wien wird seit längerer Zeit das Speisewasser für die Dampfkessel mittelst Kalklösung weich gemacht und zwar nach einem dem Maschinen-Inspector Béranger patentirten Verfahren, welches im Wesentlichen darin besteht, dass das Wasser, welches den durch Kalklösung entstandenen Niederschlag suspendirt enthält, durch eigenthümliche Filter gepresst wird. So wird das langwierige Absetzenlassen des Kalkniederschlages umgangen und ein so schnelles Arbeiten ermöglicht, dass mit Hülfe von 10—15 Filtern, deren Inhalt je 0,1 Kubikm. beträgt, täglich ca. 410 Kubikm. Wasser weich gemacht werden. Die Resultate, welche diese Methode liefert, sind, wie die mitgetheilten Untersuchungen Stingl's beweisen, sehr günstig. Es enthielten nämlich nach Stingl's Untersuchungen 10,000 Theile Wasser

	Vor dem Weichmachen	Nach dem Weichmachen
Kochsalz . . . . .	0,8029 Thle.	0,8237 Thle.
Chlormagnesium . . . . .	0,2986 "	0,2892 "
Gyps . . . . .	1,9398 "	1,6796 "
kohlens. Kalk . . . . .	1,8830 "	0,0192 "
kohlens. Magnesia . . . . .	1,4729 "	0,0178 "
Kieselsäure . . . . .	0,0715 "	0,0580 "
organische Stoffe . . . . .	1,9853 "	1,4370 "
	8,4540 Thle.	4,8345 Thle.

Beim längeren Kochen bildete sich aus 10,000 Thln. des nicht weich gemachten Wassers ein Absatz von 3,3510 Thln. bestehend aus:

kohlens. Kalk . . . . .	2,3420 Thln.
kohlens. Magnesia . . . . .	1,0090 "
	3,3510 Thln.

Aus 10,000 Thln. des weichgemachten Wassers bildete sich dagegen ein Kochabsatz von 0,0305 Thln., bestehend aus:

kohlens. Kalk . . . . .	0,0265 Thle.
kohlens. Magnesia . . . . .	0,0040 "
	0,0305 Thle.

Die Härte des nicht weichgemachten Wassers betrug, mittelst Seifenlösung bestimmt, 26°, die des weichgemachten Wassers 8,5°. Vor dem Weichmachen gab das Speisewasser oft wahre Prachtexemplare von Kesselsteinbildungen, welche die Siederöhren der Locomotiven im buchstäblichen Sinn des Wortes aneinander kitten. Untersucht wurden Proben von Kessel-

1) Joh. Stingl, Dingl. . . . . CCII p. 364; Deutsche Industriezeitung 1872 p. 5.  
Wagner. . . . . 774

steinen, die sehr feste, mehrere Zoll dicke, grosse Platten bilden, deutlich geschichtet sind und eine bläulich graue Farbe besitzen. Dieser Kesselstein enthielt in 100 Thln.:

kohlensauen Kalk . . . . .	73,87 Proc.
kohlensaure Magnesia . . . . .	19,40 "
Gyps . . . . .	2,29 "
Eisenoxyd und Thonerde . . . . .	3,07 "
Kieselsäure und Sand . . . . .	0,83 "
Wasser und organische Stoffe . . . . .	0,93 "
	<hr/> 100,39 Proc.

Der Kesselsteinschlamm dagegen, welchen das weichgemachte Wasser gab, besteht aus einem sehr lockeren, gelblichen Pulver, welches sich nach sechsmonatlichem Betrieb in einem Kessel vorfand. 100 Theile dieses Schlammes enthalten:

Gyps . . . . .	76,60 Proc.
Organisches und Wasser . . . . .	18,23 "
kohlensaure Magnesia . . . . .	1,57 "
kohlensauen Kalk . . . . .	1,41 "
Chlorcalcium . . . . .	0,07 "
kieselsauen Kalk . . . . .	0,65 "
Eisenoxyd und Thonerde . . . . .	1,52 "
	<hr/> 100,05 Proc.

Der bei dem Zusatze von Kalkwasser sich bildende Niederschlag wird, wie erwähnt, in dem Bérenger'schen Filter zurückgehalten. 100 Thle. dieses Filter-Rückstandes enthalten:

kohlensauen Kalk . . . . .	69,71 Proc.
kohlensaure Magnesia . . . . .	10,96 "
Gyps . . . . .	7,92 "
kieselsauen Kalk . . . . .	0,63 "
Eisenoxyd und Thonerde . . . . .	3,46 "
Wasser und organische Stoffe . . . . .	5,57 "

Aus obigen Analysen geht hervor, dass durch das Weichmachen des Wassers der kohlensaure Kalk und die kohlensaure Magnesia so gut wie ganz aus dem Wasser entfernt werden, auch ein Theil des Gypses ausgefällt wird. Ebenso ist die organische Substanz und der Kieselsäuregehalt im weichgemachten Wasser bedeutend herabgemindert. Ist im Wasser der Gypsgehalt ein sehr beträchtlicher, so kann derselbe ebenfalls rasch entfernt werden, indem zuerst mittelst Kalk der im kohlensäurehaltigen Wasser gelöste kohlensaure Kalk und die kohlensaure Magnesia, ferner ein Theil des Gypses gefällt werden, und dann auf die bekannte Art mittelst Soda der Rest des Gypses und das Chlormagnesium, sowie allenfalls vorhandenes Chlorcalcium in kohlensaure Erdalkalien verwandelt werden und das so behandelte Wasser hierauf durch die Bérenger'schen Filter gepresst wird.

Ueber den Popper'schen Anti-Incrustator<sup>1)</sup> machen A. Bestel-

1) Jahresbericht 1869 p. 498; 1870 p. 533.

meyer & Co.<sup>1)</sup> (Stärkefabrikanten in Langenau bei Ulm) folgende Mittheilung. Ein verticaler einfach cylindrischer Dampfkessel von 52 Quadratfuss Heizfläche wurde mit den Popper'schen Einlagen versehen. Der Kessel wird in seinem untern Theil durch eine an der Dampfmaschine angebrachte Speisepumpe gespeist, nachdem das Speisewasser zuvor durch den Abdampf der Maschine erwärmt worden ist. Das Speisewasser enthält nach der vorgenommenen Untersuchung in 100,000 Thln. 82,0 feste Bestandtheile; von diesen sind 38,7 Thle. leicht löslich mit ziemlicher Menge von Magnesiasalzen, und 43,3 Thle. schwer löslich. Die letzteren bestehen aus 34,1 Thln. kohlensaurem Kalk und Magnesia und 9,2 Thln. schwefelsaurem Kalk. Der Kessel musste früher alle 2 bis 3 Monate gereinigt werden und zwar konnte die etwa  $\frac{1}{2}$  Linie dicke Steinkruste nur mit Hammer und Meissel entfernt werden. Der Boden zeigte bei jeweiliger Untersuchung eine Ablagerung von Schlamm und abgelösten Steinplättchen, welche am Kesselboden nicht fest hafteten. Der Umstand, dass das Kesselspeisewasser ausser den eben angeführten mineralischen Bestandtheilen noch durch das Abwasser der Stärkefabrik verunreinigt wird, gab Veranlassung, zur Anwendung der Popper'schen Einlagen zu schreiten, welche einen Aufwand von 50 fl. veranlassten. Der Kessel wurde, mit den Einlagen versehen, einem  $5\frac{1}{2}$ -monatlichen fortgesetzten Betrieb unterworfen, also zweimal so lange als früher, ohne eine Reinigung vorzunehmen. Schon während des Betriebes zeigte das Wasserstandsglas ganz klares, krystallhelles Wasser, während vor Einsetzung der Einlagen das Wasser trübe war und Hähne und Röhren sich fast täglich durch Schlammtheile verstopft hatten, so dass man häufig über den Stand des Wassers unsicher war. Bei Eröffnung und Untersuchung des Kessels nach  $5\frac{1}{2}$  Monaten waren die Blecheinlagen auf beiden Seiten mit einer liniendicken Kruste von Kesselstein überzogen; die Einlage der Bodenfläche war mit einer etwa 1" dicken Schichte von Sand und Schlamm bedeckt. Die Kesselwandungen dagegen zeigten nur einen leichten Anflug von Kesselstein, der zwar auf dem Boden etwas stärker gewesen sein soll, sich aber ohne Werkzeuge entfernen liess. Ausser den eben angeführten Vortheilen der leichten Reinigung des Kessels glaubt der Besitzer eine raschere Dampfenwicklung und eine Brennstoffersparniss gegen früher wahrgenommen zu haben; genauere Beobachtungen unter Angabe von Zahlen konnten aber wegen anderen Umständen vorerst nicht gemacht werden. Bestelmeyer glaubt diese Popper'sche Einlagen auf Grund der von ihm gemachten Beobachtungen den Kesselbesitzern auf's Beste empfehlen zu können.

Auch O. Kohlrausch<sup>2)</sup> spricht sich günstig über die Popper'schen Kesseleinlagen aus und bespricht zugleich ein Mittel, den Kesselstein zu beseitigen, welches Ed. Fiermann in Berlin unter dem Namen Hallogenin in den Handel bringt und welches nach N. Gräger

1) A. Bestelmeyer, Württemb. Gewerbebl. 1871 Nr. 23; Dingl. Journ. CC p. 500; Polyt. Centralbl. 1871 p. 852; Bayer. Bierbrauer 1871 Nr. 8 p. 127; Deutsche Industriezeit. 1871 p. 246.

2) O. Kohlrausch, Dingl. Journ. CC p. 260.

(1863) aus 92 Proc. Salmiak, Catechu und einem guten Antheil Schmutz, nach einer im Jahre 1869 angestellten Untersuchung dagegen aus 65 Proc. Salmiak, 17 Proc. Chlorbarium und 18 Proc. Catechu besteht. Neuerdings hat nun Kohlrausch dieses Hallogenin in der gräfl. v. Seilern'schen Kurowitzer Cementkalkfabrik in Anwendung gebracht. Nach seiner Angabe hat dasselbe folgende Zusammensetzung:

20,897 Proc. organische Substanzen (Melassenrückstände),  
15,901 „ Chlorbarium und  
61,043 „ Chlorammonium.

Der Rest von 2 Proc. entfällt auf Verunreinigungen für den betr. Kessel. Das Pfund dieser Mischung kostete 10 Sgr., und es wären für den betr. Kessel 7,2 Pfund Hallogenin täglich nöthig gewesen, um eine Kesselsteinbildung zu verhüten. Es hätte dies täglich 2 Thlr. 12 Sgr. ausgemacht und Kohlrausch zog daher vor, sich das Pulver selbst aus Chlorbarium, Chlorammonium und Melasse darzustellen, indem er das Gemisch in denselben Verhältnissen zusammensetzte, wie es die Analyse des Hallogenin ergab. Es stellten sich jedoch mehrere Uebelstände beim Gebrauch des Pulvers ein. Das Wasser schäumte, wurde mit der Zeit schmutzig durch die zugesetzte organische Substanz, und ferner war das Beschlagen der Maschinentheile mit verflüchtigtem Chlorammonium unangenehm, welches ein häufiges Putzen derselben nöthig machte. Ausserdem stellte sich bei einer Oeffnung des Kessels später heraus, dass der Bildung von Kesselstein doch nicht ganz vorgebeugt war und sich an manchen Stellen der Kesselwandungen ziemlich starke Krusten, zum Theil aus schwefelsaurem Baryt bestehend, abgelagert hatten.

E. P. H. Vaughan<sup>1)</sup> liess sich (für England) ein Patent zur Verhinderung des Kesselsteines ertheilen, welches darin besteht, dass er Zink in Form eines Bandes oder Drahtes durch eine automatische Vorrichtung nach und nach in den Kessel treten lässt.

Zur Reinigung von Wasser will G. Bischof<sup>2)</sup> (in Bonn) das sogen. schwammige Eisen verwenden, das durch Reduktion von Eisenerzen, namentlich aber von Rückständen von Schwefelkiesen, deren Kupfergehalt auf nassem Wege extrahirt worden<sup>3)</sup> ist, ohne Schmelzung gewonnen ist. Wie der Red. der Ind. Blttr.<sup>4)</sup> von kompetenter Seite mitgetheilt wird, soll dieses Verfahren durchaus mangelhaft sein; das Wasser wird zwar geruchlos gemacht, enthält aber viel Eisen gelöst und ist deshalb ungenussbar.

β) *Eiserzeugung.* Da die im vorigen Jahresberichte<sup>5)</sup> mitgetheilte

1) E. P. H. Vaughan, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1871 p. 814.

2) G. Bischof, Archiv der Pharm. CXCV p. 273; Dingl. Journ. CC p. 419; Polyt. Centralbl. 1871 p. 592 und 712; Polyt. Notizbl. 1871 p. 271; Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1871 p. 423; Hess. Gewerbebl. 1871 p. 167; Deutsche Industriezeit. 1871 p. 178; Chem. Centralbl. 1871 p. 256.

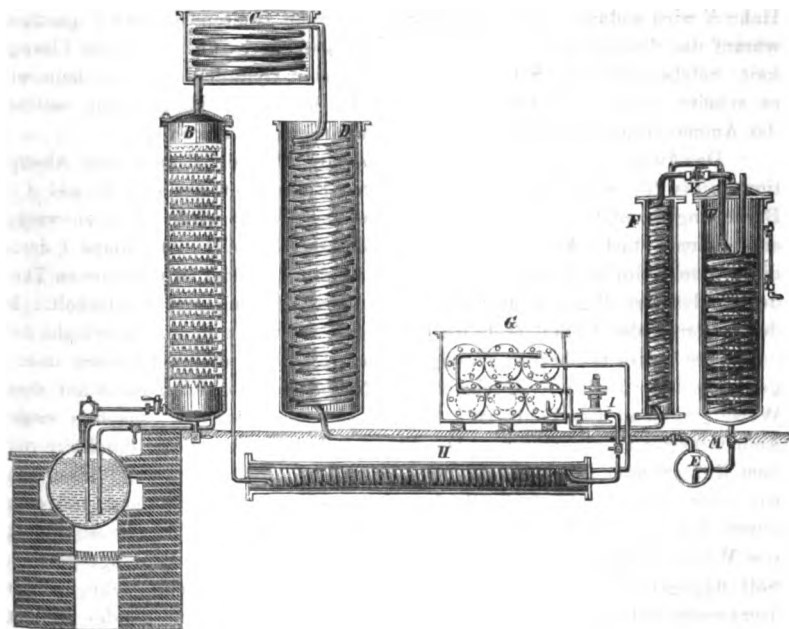
3) Jahresbericht 1871 p. 137.

4) Deutsche Industriezeit. 1871 p. 428.

5) Jahresbericht 1870 p. 535.

Beschreibung dieser Maschine undeutlich ist, so geben wir hier nochmals eine Beschreibung derselben, wie sie von Henry Pontifex und Söhnen in London (*King's Cross*) ausgeführt wird. Die Reece'sche<sup>1)</sup> Maschine besteht gewissermaassen aus zwei Haupttheilen. Der eine derselben dient zur Destillation, Rectifikation und Liquefaction von Ammoniak in continuirlicher Operation; das in demselben erhaltene Ammoniak ist wasserfrei. Der andere Theil ist ein Kühlcylinder, in welchem man das flüssige Ammoniak in einem durch ein Absorptionsgefäss unterhaltenen Vacuum kochen lässt. Das Ammoniak wird so mit sehr geringem Verlust wieder gewonnen und immer wieder benutzt. Die Maschine ist Fig. 103 abgebildet. *A* ist der Kessel

Fig. 103.



oder Generator, *B* der Analysator, *C* der Rectifikator, *D* der Condensator oder Liquefaktor, *E* das Sammelgefäss; *F, F* sind die Kühlcylinder, *G* ist das Absorptionsgefäss, *H* der Erhitzer und *I* die Ammoniakpumpe. Bei der Benutzung dieser Maschine beschickt man zunächst den Generator mit einer Lösung von Ammoniak (mit Wasser?), macht Feuer unter demselben an und treibt (durch die Wasserdämpfe) die in dem Apparate enthaltene Luft vollständig aus. Dann pumpt man in den oberen Theil des Analysators *B* eine starke Lösung von Ammoniak, welche, indem sie in demselben von einer

1) Rees Reece, *Mechan. Magazine* 1871 July p. 35; *Berichte der deutschen chem. Gesellschaft* 1871 p. 425; *Polyt. Centr.* 1871 p. 1254.



Platte zur anderen herunter fliesst, mit dem aus dem Generator kommenden Dampfstrom in Berührung kommt. Das Ammoniak wird dabei grossentheils von dem Wasser getrennt und strömt als Gas in den Rectifikator *C*, wo es durch einen Strom von kaltem Wasser abgekühlt wird. Dadurch wird aller mit dem Ammoniak fortgegangene Wasserdampf verdichtet; das daraus entstandene Wasser fliesst als schwache Ammoniaklösung durch den Analysator in den Generator zurück. Das nun völlig entwässerte Ammoniak tritt in den Liquefaktor *D* und verdichtet sich hier, indem der Hahn *M* geschlossen ist, durch seine eigene Anhäufung zur Flüssigkeit, welche sich in dem Behälter *E* sammelt. Wenn eine hinreichende Menge von Ammoniak flüssig geworden ist, öffnet man den Hahn *M* und lässt das flüssige Ammoniak in den Kühlcylinder *F* treten, bis das Schlangenrohr desselben bedeckt ist. Durch der Hahn *K* wird sodann die Communication mit dem zweiten Cylinder *F* geöffnet, worauf das flüssige Ammoniak wieder in Gas übergeht und dabei die Flüssigkeit, welche durch das Schlangenrohr des ersten Cylinders *F* (und dann, wie es scheint, durch den zweiten Cylinder *F*, hier das Schlangenrohr, welches das Ammoniakgas enthält, umgebend) hindurch geht, abkühlt.

Das Ammoniakgas strömt aus dem zweiten Cylinder *F* nach dem Absorptionsgefäss *G*, wo es mit der erschöpften Flüssigkeit aus dem Kessel *A* in Berührung kommt und von derselben wieder gelöst wird. Die so wieder entstandene starke Ammoniaklösung wird dann mittelst der Pumpe *I* durch die in dem Cylinder *H* liegende Schlange hindurch wieder in den oberen Theil des Analysators *B* getrieben, wo der frühere Vorgang sich wiederholt. In der Schlange des Cylinders *H* wird sie zuvor erhitzt, und zwar geschieht dies durch die heisse erschöpfte Flüssigkeit aus *A*, welche diesen Cylinder in entgegengesetzter Richtung durchströmt. Nachdem diese Flüssigkeit auf diese Weise genügend abgekühlt ist, gelangt sie aus *H* nach *G*, um hier wieder Ammoniakgas zu absorbiren. Die Flüssigkeit, durch welche die Kälte von dem Kühlcylinder dahin geführt wird, wo sie benutzt werden soll, lässt man, wie schon erwähnt, durch die Schlange des (ersten) Kühlcylinders (und dann durch den zweiten Kühlcylinder) fliessen. Ist die Maschine zur Abkühlung von Wasser bestimmt, so wird dieses also direct durch die Schlange geleitet. Soll dagegen Eis bereitet werden, oder ist überhaupt eine sehr niedrige Temperatur erforderlich, so benutzt man als die Kälte übertragendes Medium eine Lösung von Chlorcalcium, welche bis  $-50^{\circ}\text{F.}$  ( $-45\frac{1}{2}^{\circ}\text{C.}$ ) abgekühlt werden kann, ohne zu gefrieren. Man lässt eine solche Lösung durch den Apparat und nachher um die zur Eisbereitung dienenden Kästen circuliren. Letztere sind von Zinkblech und liefern Eisplatten von etwa 18 Quadrat Zoll Grösse und 2 Zoll Dicke. Der Abkühlungsprocess kann in diesem Apparate continuirlich und für unbegrenzte Zeit ohne Einführung von neuem Material ausgeführt werden. Die dazu erforderliche Kraft ist unbedeutend, da blos die kleine Ammoniakpumpe und eine ähnliche Pumpe, welche die die Kälte übertragende Flüssigkeit in Bewegung setzt, zu treiben sind. Der Brennmaterialaufwand ist auch sehr gering. Nach Reece kann man mit 1 Tonne Steinkohlen 5 bis 8 Tonnen Ammoniak überdestilliren und flüssig machen, je nach der Grösse des Apparates. Mittelst einer Tonne wasserfreien flüssigen

Ammoniak kann man 4 Tonnen Eis bereiten aus Wasser, welches die Temperatur von  $80^{\circ}\text{F}$ . ( $26\frac{2}{3}^{\circ}\text{C}$ .) besitzt, oder die Temperatur von  $20.160$  Gallonen Wasser um  $10^{\circ}\text{F}$ . erniedrigen. Mit 1 Tonne Steinkohle kann man in einem kleinen Apparate 100,800 Gallonen, in einem grossen 120,000 bis 160,000 Gallonen Wasser um  $10^{\circ}\text{F}$ . abkühlen.

Rob. Schmidt<sup>1)</sup> (in Berlin) vergleicht die Herstellungskosten des Eises mittelst einer Carré'schen Eismaschine und einer Windhausen'schen Maschine<sup>2)</sup>. Letztere Eismaschine bespricht auch Metz<sup>3)</sup>.

Die Maschine zur Eiserzeugung von L. Mignot<sup>4)</sup> beruht auf dem Principe der Verdichtung und hieraus folgenden Ausdehnung der atmosphärischen Luft und unterscheidet sich von Windhausen's Eismaschine nur dadurch, dass bei ihr die Abkühlung der comprimierten Luft durch directe Einspritzung des Kühlwassers in den Verdichtungs-cylinder bewerkstelligt wird und im Condensator Luft und Kühlwasser in Berührung bleiben. Die Maschine ist in grösserem Maassstabe ausgeführt, ausserdem aber hat Mignot auch einen kleineren Apparat zur Kälteerzeugung für den Handbetrieb construiert, welchem gleichfalls jenes Princip zu Grunde liegt.

John Gamgee<sup>5)</sup> giebt in einer ausführlichen Abhandlung den gegenwärtigen Standpunkt der Produktion von künstlichem Eis.

y) *Desinfection und gewerbliche Hygiene.* Wiederholt wurde im Jahresberichte<sup>6)</sup> das sogenannte pneumatische System zur Entfernung städtischer Abfallstoffe besprochen, das von dem niederländischen Capitain C. Liernur<sup>7)</sup> herrührt und von einigen Seiten arg befeindet wird, von vielen anderen dagegen hohe Anerkennung findet. Liernur selbst hat nun kürzlich in der Deutschen chemischen Gesellschaft in Berlin über sein System einen Vortrag gehalten, dessen Inhalt wir zur Ergänzung unserer früheren Mittheilungen nachstehend folgen lassen. Die üblen Folgen und Schattenseiten des Schwemmsystems zeigen mehr und mehr die Nothwendigkeit einer gesonderten Abfuhr der Fäcalmassen aus Städten, hauptsächlich da eine Entfernung sämtlichen städtischen Unraths mittelst Wasser ein Volumen Kanalinhalt producirt, dessen richtige Behandlung überall die städtischen Behörden in die grössten Verlegenheiten gebracht hat. Es hat sich nämlich herausgestellt, dass bei dessen Anwendung keine andere Wahl übrig bleibt, als Flussverpestung oder Wiesenüberrieselung, dass letztere jedoch in den meisten Fällen wegen der Localverhältnisse nicht ausführbar ist und in keinem Fall durch die erzielte landwirthschaftliche Ernte die Kosten der Anlagen deckt.

1) Rob. Schmidt, Dingl. Journ. CXCIX p. 38.

2) Jahresbericht 1870 p. 542 u. 545.

3) Metz, Bayer. Bierbrauer 1871 Nr. 9; Polyt. Centr. 1871 p. 1519.

4) L. Mignot, Mechan. Magaz. 1871 p. 404; Dingl. Journ. CXCIX p. 362; Chem. Centr. 1871 p. 320.

5) John Gamgee, Monit. scientif. 1871 p. 470—476.

6) Jahresbericht 1869 p. 511; 1870 p. 548.

7) Liernur, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1871 p. 165; Dingl. Journ. CXCIX p. 418; Polyt. Centr. 1871 p. 522; Polyt. Notizbl. 1871 p. 176; Deutsche Industriez.

Man kann nicht sagen, dass die Landwirthschaft irgend einen Vortheil dabei genieesse, und der äusserst geringe Ertrag wird ausschliesslich auf Kosten der Städter erzielt. Auch ist in diesem Falle Wasser wol das möglichst theuere Transportmittel; denn man kann nicht, wie in einem Schifffahrtskanal, das nämliche Wasser zum Transport tausender von Tonnen benutzen, sondern muss für jedes Pfund Unrath 400 bis 500 Pfd. neues Wasser herbeischaffen; dieses muss erst in eine Stadt hinein- und später wieder herausgepumpt werden, erfordert somit kostspielige Anlagen und rissenhafte Kapitalien. Ausserdem ist es jetzt bekannt, dass bei gemauerten Kanälen, welche faulende organische Substanzen abführen, eine Bodenvergiftung unvermeidlich, sowie auch eine Entweichung der in denselben entwickelten gesundheitschädlichen Gase nicht zu verhindern ist. Ferner hat dieses System den Missstand, dass es den Gebrauch von Waterclosets bedingt, welche Einrichtung sowol durch die unumgänglichen wiederholten Reparaturen, als auch durch die Kosten des dafür nöthigen Wassers für den grössten Theil einer städtischen Bevölkerung viel zu theuer ist. Alles dies sind allgemein bekannte Thatsachen, welche Jeder, der unparteiisch die Sache untersucht hat, anerkennt; allein die bis jetzt zur Abhülfe vorgeschlagenen verschiedenen Verfahren, wie Tonnenabfuhr mit Desinfection etc., haben sich alle als unpraktisch erwiesen. Eine Desinfection nämlich wird bald vergessen oder unterlassen und das Fortschaffen der Tonnen, sowie das damit nothwendig verbundene Eindringen von Arbeitern in die Häuser ist eine unausstehliche Last.

Liernur glaubt nun in dem von ihm vorgeschlagenen System das Mittel für eine gesonderte Abfuhr der Fäcalmassen gefunden zu haben, ohne dass es mit einer der Schattenseiten eines Tonnen- oder Desinfectionsverfahrens behaftet ist. Im grossen Ganzen ist es eine eiserne Röhrenleitung, mittelst welcher die Aborte tagtäglich geleert werden, ohne dass man bei dieser Operation von den Einwohnern abhängig ist oder diesen lästig fällt. Im Allgemeinen wird unter dem Pflaster bei Kreuzpunkten von Strassen ein luftdichtes eisernes Reservoir gelegt; Hauptröhren, in der Mitte der Strassen gelegen, münden in dieses Reservoir ein und von dem Hauptrohre zweigen sich Seitenröhren rechts und links nach den einzelnen Häusern ab, wo sie mit den Aborten in Verbindung gebracht werden. In jedem Hauptrohre, dicht bei dem Reservoir, befindet sich ein luftdicht schliessender Hahn. Einmal binnen 24 Stunden wird in dem Reservoir mittelst einer durch Dampf getriebenen Luftpumpe ein luftleerer Raum hergestellt. Nachdem alsdann der Hahn geöffnet ist, werden sämmtliche Fäcalien aus den verschiedenen mit dem Hauptrohre in Verbindung stehenden Aborten in das Reservoir getrieben. Um dieses allgemein erreichte Resultat praktisch möglich zu machen, sind aber specielle Einrichtungen erforderlich. Eine der ersten ist die der Längenprofile der Röhren. Es ist nämlich nicht möglich, eine breiartige Flüssigkeit durch Luftdruck in einem langen Rohr fortzubewegen, ohne dass dieselbe bald auseinander bricht, sich in grosse Tropfen verwandelt und bald niedergeschlagen wird. Die Luft strömt dann über die Kothmasse hin, ohne die geforderte Arbeit geleistet zu haben. Es ist aber sehr gut praktisch möglich, mittelst Luftdruck eine flüssige Masse in einem aufrechtstehenden

Rohr in die Höhe zu heben. Wenn man nun das obere Ende dieses Steigrohrs mit einem andern verbindet, welches Gefälle genug hat, um die Flüssigkeit durch eigene Schwere weiter fließen zu lassen, so ist die Möglichkeit einer horizontalen Fortbewegung sofort gegeben. Die Röhren werden daher wellenförmig in ihren Profilen gelegt, wobei in jeder Welle das Steigrohr eine Höhe von etwa 2' hat, während die Länge der schiefen Ebene etwa 50' beträgt; man hat also ein Gefälle von 1:25, welches sich für die fragliche dünne Breimasse als genügend erwiesen hat, und man hat eine Fortbewegung von 50' in der Richtung nach dem Reservoir einfach dadurch erreicht, dass man die Stoffe 2' in die Höhe gehoben hat. An dem Fusse jeder schiefen Ebene ist natürlich wieder ein neues Steigrohr angebracht, wo die Stoffe sich wieder ansammeln und also einen neuen Pfropfen für die Benutzung des Luftdruckes bilden. Eine andere specielle Einrichtung besteht in der Art und Weise der Verbindung zwischen den Seitenröhren und dem Hauptrohre. Dieselbe geschieht mittelst sogen. Trägheits- oder Retardationsklappen, welche Ventile sind, die mittelst eines Gewichtes gegen das Ende der Seitenröhre angedrückt werden und letztere von dem Hauptrohre abgeschlossen halten. Sie sind auf einem Charnier der Art beweglich, dass sie sich durch die Spannung der Luft in dem Seitenrohre nach dem Hauptrohre öffnen, nachdem in letzterm ein luftleerer Raum hergestellt ist. Das Gewicht, welches die Klappe gegen das Seitenrohr presst, hat den Zweck, durch die Zeit, welche zu seiner Hebung nöthig ist, eine genügende Verzögerung in der Bewegung der Klappe zu bewirken, bis über die ganze Länge des Hauptrohres eine gleichmässige Luftverdünnung erfolgt ist. Die Gewichte aller Klappen bei dem nämlichen Hauptrohre werden vollkommen gleich gemacht.

Mit dieser Einrichtung ist das erzielte Resultat folgendes: Wenn der Hahn im Hauptrohr geöffnet wird, so strömt zunächst die in demselben enthaltene Luft in das Reservoir; dies geschieht in Folge ihrer grossen Beweglichkeit, sowie ihrer specifischen Leichtigkeit mit einer derartigen Geschwindigkeit, dass, bis die Klappen sich zu bewegen anfangen, jede für sich selbst, unabhängig von allen anderen, für einen Augenblick mit demselben luftverdünnten Raume in Verbindung gebracht ist. In den Seitenrohren nun, deren Aborte Fäcalmassen enthalten, erfolgt dadurch eine Luftverdünnung, welche einen entsprechenden Druck zur Fortbewegung der Masse disponibel stellt, während bei Seitenröhren, deren Aborte leer sind (resp. die Häuser unbewohnt), nur Luft in das Hauptrohr strömt. Selbstredend wird das Vacuum bald zerstört, allein die Maschine zur Erzeugung einer neuen Bewegkraft ist noch gegenwärtig. Sobald der Maschinist auf dem Vacuometer die Zerstörung des Vacuum gewahrt, schliesst er den Hahn und lässt die Luftpumpe ein neues Vacuum erzeugen. Während dieser Arbeit, welche nur eine bis zwei Minuten erfordert, hat zugleich die Fäcalmasse Gelegenheit, die oben beschriebene schiefe Ebene herunterzufließen und sich für eine neue Fortbewegung anzusammeln. Die Operation ist sodann eine Aufeinanderfolge von pneumatischen Stössen, welche in Zwischenräumen von einer bis zwei Minuten erfolgen. Durch die ganze Combination ist es möglich geworden, die Aborte eines von 1200 bis 1800 Menschen bewohnten Häusercomplexes innerhalb

etwa 6 bis 8 Minuten in dem Centralreservoir zu sammeln und dies trotzdem, dass mehrere Häuser unbewohnt sind.

Sobald die Fäcalmasse sich einmal in dem Reservoir befindet, ist die weitere Operation eine höchst einfache. Ein sogenannter Tenderwagen, welcher einen Kessel gewöhnlicher Form trägt und ebenfalls mittelst der Maschine luftleer gemacht wird, wird mittelst eines Spiralschlauches mit dem Saugrohr des Reservoirs, welches bis an den Boden des letztern reicht, verbunden; durch Oeffnen eines am Tender angebrachten Hahnes wird die Fäcalmasse sodann in den Kessel aufgesaugt. Nachdem der Wagen gefüllt ist, wird derselbe nach dem Umfüllungsgebäude abgefahren, in welchem ein Apparat zur geruchlosen Umfüllung des Düngers in Fässer zum Transport nach den Feldern aufgestellt ist. Derselbe besteht aus einem Kessel, der gross genug ist, um den Inhalt mehrerer Wagen aufzunehmen, was ebenfalls auf pneumatischem Weg bewerkstelligt wird. Aus diesem Kessel wird der Dünger abgezapft und zwar mittelst besonders eingerichteter Zapfhähne, welche zulassen, dass, während der flüssige Dünger durch einen Schlauch in das Fass fliesst, die verdrängte Luft durch einen andern kleinen Schlauch in den Kessel entweicht. Die Zapfhähne passen vollkommen in die Spundlöcher der Fässer, so dass die Operation eine vollständig geruchlose ist. Da nun der Kessel über einer Verladepritsche aufgestellt ist, deren Höhe mit der gewöhnlicher Leiterwagen übereinstimmt, so ist der weitere Transport nach Bahnhöfen oder nach dem Lande ein sehr leichter geworden. Zu bemerken ist, dass durch die heftige Art der Fortbewegung des Kothes in den Röhren derselbe in eine ganz homogene Masse, die sehr flüssig ist, verwandelt wird, welche Form für Compostbereitung oder Vertheilung auf dem Acker ausserordentlich günstig ist. In Bezug auf den Kostenpunkt theilte Liernur mit, dass durch die sämmtlichen Betriebskosten und Verzinsung des Anlagekapitals die Kosten eines Centners Dünger sich auf 6 bis  $6\frac{1}{2}$  Sgr. stellen. Da der durchschnittliche Stickstoffgehalt frischer Fäcalstoffe wenigstens 0,9 Proc. beträgt, so sei es leicht ersichtlich, dass das Verfahren ein rentirendes ist; denn Stickstoff habe immer für den Landwirth mindestens einen Werth von 10 Sgr. pro Pfund und da der Centner 0,9 Pfund enthält, so sei der Landwirth immer bereit, auch mindestens 6 bis 7 Sgr. zu zahlen und ausserdem für den Transport nach dem Lande selbst zu sorgen. — Um der Gefahr des Einfrierens der Fäcalien in den Röhren zu begegnen, müssen letztere unter die locale Frosttiefe gelegt werden; dem Einfrieren in den Aborten selbst wird dadurch vorgebeugt dass erstens kein kaltes Wasser, wie bei den Waterclosets, zugesetzt und so die Wärme dadurch nicht reducirt wird, und zweitens, dass durch eine besondere Syphoneinrichtung die etwa abgekühlte Flüssigkeit von jeder weitem Berührung mit kalter Luft abgeschlossen ist. Uebrigens hat die Einrichtung während zweier strenger Winter sich in Prag vollkommen bewährt und ein Einfrieren hat nie stattgefunden.

Das im Vorstehenden beschriebene pneumatische System ist seit einiger Zeit auch im Landkrankenhaus in Hanau<sup>1)</sup> in Betrieb.

1) Deutsche Industriezeit. 1871 p. 185; Hess. Gewerbebl. 1871 p. 175; Dingl. Journ. CCI p. 86; Polyt. Centralbl. 1871 p. 928.

Am 12. April wurde diese Anlage auf Veranlassung der Anwesenheit einer von der Stadtverordneten-Versammlung in Berlin abgeordneten Deputation einer Prüfung unterworfen, bei der es sich speciell auch um die Feststellung der vom sanitären Standpunkt angeregten Bedenken und namentlich um die Constatirung der Geruchlosigkeit des Verfahrens handelte. Der Arzt des Landkrankenhauses, Kreisphysikus Dr. Noll, hatte am vorübergehenden Tag die Fenster sämtlicher 13 Aborte des Gebäudes, die bis dahin in regelmässigem Gebrauche gewesen waren, versiegelt, so dass die Lüfterneuerung in den Zimmern, in welchen diese sich befanden, nur durch die zu den Anordnungen gehörigen Ventilationsanlagen bewerkstelligt werden konnte. Bei der Oeffnung der Abortzimmer fand sich eine vollständig reine Luft vor; nicht der geringste Geruch war bemerklich und zeigte sich auch bei dem bis zum Nachmittag fortgesetzten Gebrauche der Aborte nicht. Die pneumatische Entleerung nahm, nachdem die Maschinerie in Bewegung gesetzt war, kaum eine Minute in Anspruch und wurde von sämtlichen Anwesenden die Ueberzeugung gewonnen, dass die ganze Manipulation weder für die Hausbewohner, noch die den Abort Benutzenden belästigend werden könnte. Eine Anzahl von Sachverständigen aus Frankfurt a. M., welche der Prüfung beiwohnten, spricht sich in einer öffentlichen Erklärung dahin aus, dass die Firma Liernur & de Bruyn-Kops in der fraglichen Anlage, deren Ausführung nach den gemachten Wahrnehmungen, in einer grössern Ausdehnung zweifellos erscheint, die ihr gestellte Aufgabe vollständig gelöst habe; das Liernur'sche System, welches der Landwirthschaft ein hochwerthes Düngemittel erhalte, den Städten einen namhaften, die Kosten weiterer Canalanlagen zur Abführung der Schmutz- und Spülwasser deckenden Reingewinn durch den Verkauf der frischen Fäcalien sichere, die Flüsse vor Verunreinigung bewahre und überhaupt die vom Schwemmsystem unzertrennlichen, das Gemeinwohl in sanitärer, volkwirthschaftlicher und finanzieller Beziehung schädigenden Uebelstände vermeide, verdiene vor einem jeden andern, namentlich dem englischen Schwemmsystem, den Vorzug.

Ueber die in England bezüglich der Verwendung der Cloakenstoffe als Dünger angestellten Erörterungen hat nach einer Mittheilung von R. Gerstl<sup>1)</sup> die *British Association* ein Comité von Chemikern und Ingenieuren zur Erörterung des in der Ueberschrift erwähnten Gegenstandes gebildet. Dieses Comité hat seine Arbeiten während des abgelaufenen Jahres mit vielem Eifer fortgesetzt. Der ziemlich gedrängt abgefasste Bericht erfuhr auf der heurigen Versammlung der *British Association* in Edinburg weit weniger Opposition, als in Liverpool; bloss eine oder zwei Stimmen erhoben sich, um das Dry-Closet-System zu preisen, und für die Vortheile von Präcipitationsmethoden trat diesmal gar kein Kämpfe auf. Trotzdem die Untersuchungen des Comité's im vergangenen Jahre bereits weit genug gediehen waren, um mit Entschiedenheit behaupten zu können, dass die beste Verwendungsweise des Cloakeninhaltes die mittelst Berieselung

1) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1870 p. 916; Polytechn. Centralbl. 1871 p. 64 u. 1583; Chem. Centralbl. 1871 p. 208.

sei, und dass demzufolge das Water-Closet-System das empfehlenswertheste sei, wurde doch — wahrscheinlich aus Rücksicht auf die vielen gegnerischen Stimmen — im Gange der diesjährigen Arbeiten noch ein Mal dem Dry-Closet-Systeme und der Präcipitationsmethode Aufmerksamkeit zugewendet. Eine specielle Erhebung in Lancaster durch Corfield ergab wenig Günstiges für das obige System. Von den vielen früher schon beobachteten Niederschlagsmethoden wurde das der Herren Forbes und Price einer erneuerten Prüfung unterzogen. Der Process wird in Tottenham im Grossen ausgeführt. Ein Theil der Londoner Cloakenmasse wird daselbst in Bassins von etwa 150,000 Gallonen Inhalt gepumpt, und während des Einlaufens in diese grossen Behälter wird der Schlamm erst mit phosphorsaurer Thonerde und nachher mit Kalkmilch vermengt. Der Kalk dient zum Niederschlagen überschüssiger Phosphorsäure. Nach dem Absitzen der Mischung wird das überstehende Wasser vollkommen klar und geruchlos gefunden; allein es enthält so viel Ammoniak, wie gewöhnliche verdünnte Cloakenmasse; doch ist es frei von Salpeter- und Salpetrigsäure, Schwefelwasserstoff und Phosphorsäure. Der Bodensatz in den Bassins ist auch ganz geruchlos und bleibt so, selbst nach längerem Stehenlassen an der Luft. Der Vortheil dieses Verfahrens besteht somit in der Zerstörung der üblen Gerüche; sonst sind hier dieselben Mängel, wie bei den meisten anderen Präcipitationsmethoden; der resultirende Dünger entbehrt des werthvollen Ammoniaks, und die Abzugswässer sind zu schlecht, um in einen reinen Fluss geleitet werden zu können. Unter den auf dem Meeting zu Liverpool vorgebrachten Einwendungen gegen das directe Berieselungssystem war auch die von Cobbold gemachte Behauptung, dass die Eier gewisser Eingeweidewürmer durch den Cloakendünger auf die Felder gebracht und dann mit den auf denselben gewachsenen Futterpflanzen in das Mastvieh eingeführt würden. Es wurde nun ein Ochse, der ein Jahr lang ausschliesslich mit von Versuchsfeldern kommenden Gräsern gefüttert worden war, geschlachtet, und seine Eingeweide etc. von den Herren Cobbold, Corfield und Marshal sorgfältig untersucht. Keine Spur von Parasiten konnte entdeckt werden. Die fortgesetzten Beobachtungen über die Irrigationsversuche schlossen diesmal auch die Temperatur der durch den Boden filtrirten Wässer ein. In der Regel sind die Abzugswässer kühler, als die Cloakenwässer. Allein in Fällen, wo die Filtration durch den Boden eine ungenügende gewesen (wenn z. B. zu viel Cloakenflüssigkeit in einer bestimmten Zeit durch dasselbe Bodenstück getrieben worden war), war die Temperatur der abfliessenden Wässer dieselbe, wie die der zuströmenden, ja in einzelnen Fällen sogar einen halben Grad höher. Natürlich enthalten diese Wässer dann auch reichlich Ammoniak und organische Stoffe. Die Ernte-Resultate auf den verschiedenen Versuchstationen waren auch heuer überraschend günstig. Die Ergebnisse der bis heute gemachten Erfahrungen weisen somit zu dem schon im vergangenen Jahre gewonnenen Schlusse, dass der durch die Cloaken der Städte passirende Dünger nur mittelst Berieselung vortheilhaft auf die Felder gebracht werden kann. Während der Boden bei dieser Behandlungsart alle werthvollen Bestandtheile der Cloakenmasse erhält, werden den Wohnhäusern durch die Wasser-Closets Reinlichkeit und

Bequemlichkeit gesichert. Das einzige, welches hier noch nicht als günstig zu betrachten ist, sind die Kosten. Allein die bisherigen Experimente, wenn gleich ausgedehnt genug zur Entscheidung anderer Punkte, mögen vielleicht noch zu beschränkt gewesen sein, um die ökonomische Frage zu beantworten. Sollte es sich aber auch herausstellen, dass dieses Verfahren den Städten mehr aus- als eintragen würde, so ist es doch, wenn man auf die Sanitätsverhältnisse Rücksicht nimmt, immerhin das einzig empfehlenswerthe. Die Stadtgemeinden zahlen für Beleuchtung, für Strassenkehren; warum soll die Reinhaltung der Luft, die wir athmen, der Flüsse, deren Wasser wir trinken, nicht ein legitimer Posten im communalen Budget sein?

C. Baly<sup>1)</sup> behandelt Kloakenstoffe zu ihrer Ueberführung in Dünger mit einem Gemenge von 1 Th. Holzkohle und 2 Th. gelöschten Kalkes auf je 5 Th. Kloakenmasse; Hillé<sup>2)</sup> zu gleichem Zwecke mit einem Gemenge von Theer und Kalk; P. Shervin und L. M. Staunton<sup>3)</sup> mit Carbonsäure, übermangansaurem Kali, Chlorkalk etc. etc.

Die im vorigen Jahresberichte beschriebene Methode Tessié du Motay's<sup>4)</sup>, aus dem Kloakeninhalte die Ammoniaksalze und die phosphorsauren Verbindungen zu gewinnen, wurde für England dem Techniker R. S. Stoper<sup>5)</sup> (in Northfleet) patentirt.

C. F. Kirkmann<sup>6)</sup> (in London) behandelt die schlammige Kloakenmasse mit Kohlensäure, um die üblen Gerüche zu entfernen (? d. Red.) und lässt sie dann durch ein Bett von Ziegeln, Thon oder ähnlichem Material filtriren, an welches Ammoniak u. s. w. abgegeben werden. Die Masse geht dann in Räume, in denen Zink- und Kupferplatten aufgestellt sind, durch welche ein die organische Materie zerstörender Strom hervorgerufen wird (!! d. Red.). Nicht wesentlich verschieden von dem vorstehenden Verfahren ist eine Methode von Rawson, Ovenden und Wyld<sup>7)</sup>.

Zur Prüfung verschiedener fäulnisswidriger Mittel auf ihre Wirkungskraft stellte F. Crace Calvert<sup>8)</sup> (in Manchester) einige Versuche an, indem er Eiweisslösung und Mehlkleister in nicht verkorkten Flaschen mit den verschiedenen Mitteln versetzte und beobachtete, in welcher Zeit sich der widrige Geruch einstellte, welcher die Fäulniss begleitet. Es ergaben sich dabei folgende Resultate:

	Zusatz- verhältniss Proc.	Zeit bis zum Eintritt des fauligen Geruches bei 21—26° C. Eiweiss	Mehlkleister
Mac Dougall's Desinfectionspulver	5	11 Tage	25 Tage
Carbonsäure-Desinfectionspulver . .	5	Blieb frisch	Blieb frisch

1) C. Baly, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1871 p. 857.

2) Hillé, ibid. 1871 p. 811.

3) P. Shervin u. L. M. Staunton, ibid. 1871 p. 891.

4) Jahresbericht 1870 p. 550.

5) R. S. Stoper, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1871 p. 133.

6) C. F. Kirkmann, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1871 p. 533.

7) Ibid. 1871 p. 813.

8) F. Crace Calvert, Chemic. News 1871 Nr. 601 p. 281; Dingl. Journ. CXCLIX p. 68; Deutsche Industriezeit. 1871 p. 36; Monit. scientif. 1871 p. 420.



	Zusatz- verhältniss Proc.	Zeit bis zum Eintritt des fauligen Geruches bei 21—26° C.	
		Eiweiss	Mehlkleister
Chloralum . . . . .	2	9 Tage	—
Chlorzink . . . . .	2	15 Tage	—
Chlorkalk . . . . .	5	16 Tage	14 Tage
Uebermangansäures Kali . . . . .	5	—	—
Theeröl . . . . .	2	11 Tage	25 Tage
Carbolsäure . . . . .	2	Blieb frisch	Blieb frisch
Kresylsäure . . . . .	2		
Ohne Zusatz . . . . .	—	5 Tage	7 Tage

Wir bemerken dazu, dass Mac Dougall's Desinfectionspulver nach englischen Angaben eine Mischung von carbolsaurem Kalk und schweflig-saurer Magnesia, nach Nessler (in Carlsruhe) dagegen nichts anderes als Gaskalk ist. Chloralum ist das neuerdings<sup>1)</sup> als Desinfectionsmittel in den Handel gebrachte Chloraluminium. Calvert schliesst aus seinen Versuchen, dass Carbolsäure und Kresylsäure die einzigen wirklichen fäulniswidrigen Mittel seien, da ihre Wirkung bis zum Eintrocknen der Eiweisslösung und des Mehlkleisters anhielt. Chlormangan, Chlorkalk, Eisenvitriol, übermangansäures Kali und Chloralum seien aber allerdings verwendbar, wenn nur der Geruch faulender Substanzen beseitigt werden solle. — Eine andere Versuchsreihe stellte Calvert noch in der Weise an, dass er in Flaschen mit weiter Oeffnung eine bestimmte Menge des Desinfectionsmittels brachte, darüber ein Stück frisches Fleisch aufhing und nun beobachtete, wenn dieses fleckig und faul wurde. Die Ergebnisse sind nachstehend zusammengestellt:

	Das Fleisch wurde	
	fleckig	faul
Uebermangansäures Kali . . . . .	in 2 Tagen	in 4 Tagen
Chloralum . . . . .	" 2 "	" 10 "
Mac Dougall's Desinfectionspulver . . . . .	" 12 "	" 19 "
Chlorkalk . . . . .	" 14 "	" 21 "
Theeröl . . . . .	" 16 "	" 25 "
Chlorzink . . . . .	" 19 "	" — "
Carbolsäure-Desinfectionspulver . . . . .	Wurde nicht fleckig, sondern trocknete ein und wurde ganz hart.	
Carbolsäure . . . . .		
Kresylsäure . . . . .		

C. Schrader und M. Berend<sup>2)</sup> (in Schönefeld bei Leipzig) sprechen sich im Allgemeinen über die Desinfection und im Speciellen über die Süvern'sche Masse und deren Werth aus. Man glaubte früher eine Desinfection erreicht zu haben, wenn man die bei der Fäulniss organischer Materie entstehenden üblen Gerüche, herrührend von schwefel- und ammoniakhaltigen Gasen, beseitigte, und wendete zu diesem Zwecke mit ziemlichem Erfolge Eisen-, resp. Mangansalze an, welche jene Gase fast völlig absorbiren. Von dieser Art scheinbarer Desinfection ist man jedoch vollständig

1) Vergl. Jahresbericht 1871 p. 343.

2) C. Schrader u. M. Berend, Originalmittheilung. (Vergl. Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1871 p. 809 u. Chem. Centralbl. 1871 p. 728.)

zurückgekommen, seit nachgewiesen wurde, dass diese Desodorisation etwas durchaus Verschiedenes ist von einer wahren Desinfection, d. h. einer Unschädlichmachung der ansteckende Krankheiten verbreitenden Miasmen. Eine faulige Gährung organischer Materie ist nämlich nur möglich, wenn dieselbe eingeleitet wird durch Keime und Sporen; die bei dieser Fäulniss auftretenden übelriechenden Gase sind eine völlig secundäre Erscheinung, die sich zur Fäulniss selbst verhalten, wie das Symptom zur Krankheit. Es genügt nicht, gegen die Symptome anzukämpfen, um eine Krankheit zu heilen, sondern diese Krankheit selbst und die ersten Ursachen derselben müssen angegriffen werden. So bei der Desinfection. Fäulniss wird erzeugt und unterhalten durch mikroskopische Organismen, wird durch dieselben weiter von Ort zu Ort getragen; dieselben Organismen in das Blut der Menschen oder Thiere auf irgend eine Weise eingeführt, bringen dort ähnliche Zersetzungen hervor, erzeugen bestimmte epidemische, durch Ansteckung, Miasmen fortpflanzbare Krankheiten. Der bei einer wahren Desinfection anzustrebende Zweck muss demnach die Tödtung dieser Keime sein, dieser Vermittler der Fäulniss, der Zersetzung und damit der Infection. Die obenberegten Salze tödten diese mikroskopischen Organismen nur dann, wenn diese Salze in sehr grossen Mengen verwandt und fortdauernd ersetzt werden; geringere Quantitäten absorbiren nur die bei der Fäulniss sich entwickelnden Gase, lassen somit der weiteren Fäulniss und damit der Verbreitung ansteckender Krankheiten völlig freien Raum. Wol aber ist in der Carbolsäure ein Mittel erkannt worden, welches selbst in sehr geringen Dosen als specifisches Gift gegen alle niederen Organismen wirkt. Seit es nun gelungen ist, Carbolsäure billig und in einer Form in den Handel zu bringen, welche alle Unannehmlichkeit und Schwierigkeit der Benutzung ausschliesst, kann wol gesagt werden, dass alle übrigen, zur Desinfection verwendeten Mittel einer überwundenen Periode angehören. Carbolsäure schwängert mit ihrem Dampf die Luft, und dieser Dampf wirkt auf die in der Luft umherfliegenden, Fäulniss und damit Ansteckung verbreitenden Keime und Sporen ebenso tödtlich wie die Berührung des Körpers selbst. Daraus geht hervor, dass überall, wo ein deutlicher, wenn auch schwacher Geruch nach Carbolsäure vorhanden ist, eine Verbreitung von Miasmen nicht stattfinden kann, also völlige Desinfection erreicht ist. Dieser fortwährend erhaltene schwache Carbolsäure-Geruch bildet somit auch den besten Maassstab der zu verwendenden Quantitäten. Das nach diesen Principien hergestellte Desinfections-Pulver<sup>1)</sup> erfüllt, wie vielfache Atteste von Behörden und Autoritäten beweisen, alle an ein wahres Desinfectionsmittel zu stellenden Anforderungen.

Nachdem die Verff. in Vorstehendem das Wesen und Princip der Desinfection mittelst Carbolsäure detaillirt gegeben haben, wenden sie sich zu der sogenannten S ü v e r n 'schen Masse<sup>2)</sup>, welche der Rath laut Verordnung für sämtliche Desinfectionen in Leipzig vorschreibt. Die genannte Masse besteht aus Kalk, Chlormagnesium und Theer. —

1) Jahresbericht 1867 p. 543.

2) Jahresbericht 1868 p. 606; 1870 p. 514.

Kalk ist, wie allgemein bekannt, ein treffliches Desodorisations-, auch unter Umständen Desinfectionsmittel. Als Desodorisationsmittel wirkt der Kalk, um die bei der Fäulnis auftretenden übelriechenden fetten Säuren, wie Buttersäure, Propionsäure etc. zu beseitigen; als Desinfectionsmittel, da bei sehr starker Alkalinität die Gährungserreger schwer zur Entwicklung kommen. Diese letzteren werden so lange an ihrer Fortpflanzung behindert, als überschüssiger Kalk in den Flüssigkeiten vorhanden. Sehr lange dauert dieses nicht, da die Kohlensäure der Luft den Kalk aus seinen Lösungen präcipitirt und dann die Stoffe noch leichter als früher in Fäulnis übergeben, da dieselben durch den Kalk in einen bei Weitem leichter zersetzbaren Zustand gebracht worden sind. Ausserdem gebraucht man, um nach dieser Richtung mit Kalk Erfolge zu erzielen, sehr erhebliche Mengen.

Das in der Masse befindliche Chlormagnesium gehört zu den Körpern, welche in die Classe der Desodorisationsmittel zu stellen sind. Jede faulige Gährung liefert neben anderen Produkten Ammoniakverbindungen. Das Chlormagnesium hat die Eigenschaft, mit dem Ammoniak eine geruchlose Verbindung einzugehen und sich zu Chlorammonium-Magnesium zu verbinden. Das Chlormagnesium wirkt nach der Richtung des Eisenvitriols. Man hemmt den Ammoniakgeruch, aber zerstört keine Gährungserreger in den Latrinen oder der Luft.

Der dritte Bestandtheil der Süvern'schen Masse wirkt hauptsächlich durch seinen Gehalt an Carbolsäure und deren Homologen, welche Körper par excellence als gährungsverhindernde und -zerstörende Mittel erkannt sind. Allein in der Form, wie der Theer hier geboten ist, werden die antiseptischen Eigenschaften der geringen Mengen von Carbolsäure und deren Homologen, welche der Theer enthält, mehr als beeinträchtigt. Der Theer wird nämlich bei Herstellung der Süvern'schen Masse mit Kalk behandelt. Man bindet dadurch die im Theer enthaltene Carbolsäure an Kalk und stellt Kalksalze der Carbolsäure und deren Homologen her. Nun geben selbst die Anhänger des Süvern'schen Verfahrens zu, dass Kalk und Carbolsäure bei einer Verbindung ihre desinficirende Kraft gegenseitig beeinträchtigen. Die Carbolsäure verliert nämlich hierdurch die Eigenschaft sich verflüchtigen und diffundiren zu können, d. h. sich der Luft mitzutheilen und so die in derselben enthaltenen Keime und Sporen zu tödten; auch erleidet sie weitere tiefgreifende Zersetzungen. Die Vertheidiger des Süvern'schen Verfahrens helfen sich nun aus diesem Dilemma und sagen: „Durch die Behandlung des Theers mit Kalk entsteht etwas ganz Eigenthümliches — dieses neue Produkt beschränkt in weit höherem Grade die Zersetzungsquellen nicht nur in den Massen (Fäces), sondern sogar in der Atmosphäre — als die Carbolsäure.“ Dass hier Trugschlüsse stattfinden, liegt sehr auf der Hand.

Die Verf. beschäftigen sich nun mit der Frage, welchen Zwecken die Süvern'sche Masse dienen kann. Nach Hausmann's Bericht ist der Kalk in Süvern'scher Masse die Hauptsache, das Chlormagnesium bindet das bei der Behandlung der Kanalwässer mit Kalk sich entwickelnde Ammoniak; derartig behandelte Wässer zeigten nach kurzer Zeit, besonders bei warmer Witterung reichliche Mengen von Bacterien, d. h. gingen in Zer-

setzung über; der Zusatz von Theer endlich bewirkte, dass die Entwicklung von Zersetzungsorganismen auf etwas längere Zeit in den Kanalwässern verhindert ward. Nebenbei schadet der Theer dem Dünger und ist nur da zu verwenden, wo man auf den Dungwerth keinen Werth legt. In ähnlicher Weise spricht sich Liebreich, in der Schrift „Reinigung und Entwässerung Berlins (Berlin 1870)“ aus: „Nach diesen Untersuchungen dient die Süvern'sche Masse zur Reinigung von Flüssigkeiten, welche Excremente, Abfälle etc. enthalten, wie solche die Kanäle von Städten, von grösseren Häusercomplexen, Fabriken und dergleichen mehr liefern, denn: 1) Die Süvern'sche Desinfectionsmasse ist wol geeignet, die Fäulniss und Gährung eines Cloakenwassers durch Präcipitation sofort aufzuheben, hindert jedoch eine spätere Nachgährung nicht. 2) Der Niederschlag enthält ausser den gesammten suspendirten Stoffen den grössten Theil der gelöst gewesenen Phosphorsäure. 3) Der Dungwerth des Präcipitats ist nur unter ganz bestimmten Umständen als ein erheblicher zu bezeichnen. 4) Das abfliessende Wasser enthält neben gelöstem Kalk die gesammten durch Kalk in weitere Zersetzung gebrachten extraktiven Materien und ausserdem den bei Weitem grössten Theil der Alkalien.

Es ergibt sich aus diesen Untersuchungen ferner, besonders im Zusammenhange mit dem mikroskopischen Befunde, dass die Süvern'sche Masse zur Desinfection wol geeignet ist, jedoch unzureichend einen dauernd günstigen Einfluss in einem Cloakenwasser und dergl. auszuüben, da mit dem Ausfallen des Kalkes neue Gährung und Fäulniss eintreten wird.“

Aus diesem Allen geht hervor, dass die Süvern'sche Masse ausschliesslich zur Reinigung der Kanalwässer, Schleussen etc. von Städten und Gebäudecomplexen und wo die dazu nöthigen Anlagen vorhanden sind, benutzt wird und werden kann, d. h. von Stoffen, die sehr flüssig, nicht stagnirend sind und denen mit verhältnissmässig grossen Massen von Desinfectionsmitteln beizukommen ist. Von einer Desinfection der Luft, von Räumen, Abtrittsschlotten, stagnirenden Gruben, Latrinenfässern, Kellern, Gerbereien, Schlächtereien etc. wie solche vom Rathe vorgeschrieben, ist da überall nicht die Rede. Diese Dinge verlangen, wie aus Früherem hervorgeht, behufs Desinfection Stoffe, die einmal absolut und momentan antiseptisch wirken und dann diffusionsfähig sind, d. h. welche selbst gasförmig sind oder werden können und so Zersetzungsgase und die Luft erfüllende Miasmen tödten: ferner wird zu derartiger Desinfection ein Stoff erfordert, der in geringen Mengen wirksam, und der auch keine die zu desinficirenden Gegenstände schädigende Eigenschaft besitzt, also weder alkalisch noch sauer ist. Die Süvern'sche Masse, da sie stark alkalisch, schädigt alles Holzwerk, Stoffe, Kleider, Schuhwerk und andere Gegenstände. Nach diesen Bemerkungen gegen Süvern's Präparat empfehlen die Verff. ihr Carbolsäurepulver und nennen alle die Fälle, in denen es mit Vortheil verwendet werden kann. — Auch Burk<sup>1)</sup> (in Stuttgart) verbreitet sich ausführlich über die Anwendung des Desinfectionspulvers mit Carbolsäure.

1) Burk, Württemberg. Gewerbebl. 1871 Nr. 36; Dingl. Journ. CCIp. 470. Wagner, Jahrbuch. XVII.

Desinfectionstafeln, die neuerdings von C. Homburg<sup>1)</sup> (in Berlin, Dorotheenstrasse 28) in den Handel gebracht werden, bestehen aus Pappe, welche wie ein Schwamm mit Carbolsäure vollgesogen ist, so dass dieselbe fast das  $1\frac{1}{2}$ -fache ihres Gewichtes an roher Carbolsäure und zwar jeder Quadratfuss 100 Grm. (=  $\frac{1}{3}$  Pfd.) davon enthält. Es ist demnach leicht die Menge von Carbolsäure zu berechnen, die man zur Wirkung gelangen lassen will, sei es beim Desinficiren der Wäsche als Zusatz zum Waschwasser, sei es beim Räuchern der Luft. Eine mit Carbolsäuredampf geschwängerte Atmosphäre ist leicht durch einfaches Aufhängen der Desinfectionstafeln in den betreffenden Räumen zu erreichen und zu regeln. Die grosse Oberfläche, welche die Tafeln bieten, lässt die Carbolsäure rasch zur Verdampfung gelangen und der grosse Gehalt der Tafeln an diesem Mittel sichert eine nachhaltige Desinfection. Durch Einwerfen kleiner Schnitzel der Pappe in die Nachteimer, Spucknapfe etc. schützt man den Inhalt derselben vor der raschen Zersetzung. Die etwa 7 Quadratfuss grosse Tafel wird im Kleinverkehr mit 10 Sgr. verkauft.

Nach Hager<sup>2)</sup> ist nachstehende Desinfections pasta der sogenannten Desinfectionsseife, welche leicht zersetzbar ist, bei weitem vorzuziehen. Man nimmt 100 Theile weissen Bolus (Thon), 1000 Theile kochendes, destillirtes Wasser und 25 Theile gewöhnliche Salpetersäure. Die Mischung lässt man einige Tage unter öfterem Umrühren mit einem Glasstabe in einem bedeckten Gefässe von Porcellan oder Glas stehen. Hierauf wird die Flüssigkeit abgossen und der Thon in einem Leinwand-Colatorium mit destillirtem Wasser völlig ausgewaschen. Dem hierdurch erhaltenen plastischen Thon werden 5 Theile gepulvertes übermangansaures Kali hinzugefügt. Die Masse wird nun in Formen gebracht und an einem lauwarmen Orte ausgetrocknet. Die vollständig getrocknete Masse wird in mit Paraffin getränktem Papier aufbewahrt; beim Gebrauch wird etwas abgeschabt und als Waschpulver verwendet.

E. Junghans<sup>3)</sup> erstattet einen Bericht über die Resultate der Desinfection auf den Schlachtfeldern in Frankreich<sup>4)</sup>.

Kurze Mittheilungen über Desinfectionsversuche machten Ziurek<sup>5)</sup> und Payen<sup>6)</sup>.

Ueber die Anwendung des Chloralums als Desinfectionsmittel siehe Seite 343 u. 702.

1) C. Homburg, Dingl. Journ. CCII p. 309; Polyt. Centralbl. 1871 p. 1582; Polyt. Notizbl. 1871 p. 318; Jahrbuch für Pharm. 1871 XXXVI p. 239; Deutsche Industriezeit. 1871 p. 378.

2) Hager, Nach der Pharm. Centralhalle in Dingl. Journ. CCII p. 309; Polyt. Notizbl. 1871 p. 319.

3) E. Junghans, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft in Berlin 1870 Nr. 17; Dingl. Journ. CXCI p. 79.

4) Jahresbericht 1870 p. 353.

5) Ziurek, Dingl. Journ. CCII p. 184; Chem. Centralbl. 1871 p. 608; Deutsche Industriezeit. 1871 p. 258.

6) Payen, Compt. rend. LXXII p. 242; Monit. scientif. 1871 p. ...

Zur Beseitigung der Ausdünstung von eiternden Wunden empfiehlt R. Böttger<sup>1)</sup> mit einer Lösung von übermangansaurem Kali imprägnirte Schiessbaumwolle.

Ventilation. In einem der Setzersäle der Kölnischen Zeitung, der über 24,000 Kubikfuss Inhalt besitzt, sind den Tag über durchschnittlich 50 Personen beschäftigt<sup>2)</sup>. Ungefähr ein Viertel des Raumes wird durch Setz- und Formenregale, Tische etc. in Anspruch genommen, so dass noch etwa 18,000 Kubikfuss reiner Inhalt bei 12<sup>1</sup>/<sub>2</sub>' Höhe übrig bleibt. Dass in diesem Raume schon nach wenig Stunden Arbeit, namentlich aber gegen Abend und im Winter, wo noch 50 bis 60 Gasflammen brennen, die Luft merklich verdorben war und selbst in den unteren Schichten oft eine Temperatur von mehr als 25° R. zeigte, ist leicht erklärlich. Verschiedene Einrichtungen, die man versuchte, vermochten keine genügende Luftverbesserung, selbst nicht auf einige Stunden, zu bewirken. Bei der kürzlich vorgenommenen Erweiterung des Geschäftslocals ergab sich indessen der nöthige Raum zur Einrichtung eines Ventilationssystems, dessen Wirkungen sehr befriedigend sind. Der Mechaniker Stahl in Deutz brachte dasselbe in Ausführung. An der Decke des Setzersaales sind eine grössere Anzahl von dünnen Zinkröhren angebracht, die sämmtlich in zwei stärkere münden, welche wieder in ein Hauptrohr zusammenlaufen. Letzteres steht mit einem Exhaustor neuester Konstruktion von Schiele in Frankfurt a. M. in Verbindung. In den Zinkröhren an der Decke des Setzersaales sind ungefähr 3000 kleine Oeffnungen angebracht. Wird nun der Exhaustor durch Dampfkraft in Bewegung gesetzt, so strömt die Luft aus dem obern Theile des Saales in die Röhren und wird fortgeschafft. Damit dem Saale die nöthige frische Luft als Ersatz für die durch den Ventilator fortgeschaffte verdorbene zugeführt werde, laufen über den Boden zwei Hauptrohre, die ebenfalls 3000 Oeffnungen besitzen und durch die Umfassungsmauern in's Freie münden. Bei dieser Ventilation steigt die Temperatur in dem Saale, auch in den späteren Abendstunden und nach mehrstündigem Schliessen der Fenster, bei einer äussern Lufttemperatur von 15 bis 16° nicht über 17 bis 18°. Sonst enthielt die Luft im Saal 0,25 Proc. trockene Kohlensäure, jetzt nur noch 0,041 Proc. Zum Betrieb des Exhaustor sind etwa 1 bis 1<sup>1</sup>/<sub>2</sub> Pferdestärken erforderlich.

Ueber den Einfluss der chemischen Fabriken und Hüttenwerke auf die angrenzende Vegetation<sup>3)</sup> liegt ein bemerkenswerthes Gutachten von Sonnenschein<sup>4)</sup> (in Berlin) vor. Von dem Magistrat der Stadt Köpenik wurde nämlich der Genannte aufgefordert, den Einfluss festzu-

1) R. Böttger, Polyt. Notizbl. 1871 p. 33; Jahrbuch für Pharm. 1871 p. 112; Dingl. Journ. CC p. 344; Hess. Gewerbebl. 1871 p. 182.

2) Deutsche Industriezeit. 1871 p. 36; Chem. Centralbl. 1871 p. 176.

3) Vergl. Jahresbericht 1857 p. 80 und 81; 1866 p. 176 und 177; 1867 p. 189.

4) Sonnenschein, Landwirthschaftl. Centralbl. für Deutschland 1870 Heft 10; Dingl. Journ. CC p. 336.

stellen, welchen die gasartigen Ausströmungen der auf dortigen Domainialgrundstücken errichteten chemischen Fabrik auf die Vegetation der in der Nähe liegenden Grundstücke ausüben. Derselbe begab sich in Ausführung dieses Auftrages zu verschiedenen Zeiten an die ihm bezeichnete Oertlichkeit, um den Zustand der Vegetation, sowie die auf dieselbe einwirkenden Einflüsse zu studiren. Oestlich von der Fabrik fand er im Monat Juni auf einem Felde den Roggen zum grössten Theil krankhaft afficirt. Die Halme waren bis einige Zoll unter der Aehre noch grün; höher hinauf aber hatten sie eine graue Farbe angenommen. Das Kraut der Kartoffeln war, obgleich die sogenannte Kartoffelkrankheit nicht herrschte, stellenweise angefressen und zerstört. Die in dem benachbarten Gewässer stehenden Elsen waren zum grössten Theile abgestorben. Ebenso waren die Weiden theilweise zerstört. Die weiter nach Osten an einem Wege angepflanzten Obstbäume trugen deutlich die Merkmale eines krankhaften Zustandes. Am äussersten östlichen von ihm beobachteten Punkte stand in der Nähe eines Waldeinschnittes eine Linde, welche an der Seite, die von der Fabrik abliegt, eine gedeibliche Entwicklung zeigte, während auf der anderen der Fabrik zugekehrten Seite die Blätter theilweise zerstört, theilweise mit rothen Flecken bedeckt waren. Bei der mikroskopischen Untersuchung aller dieser angegriffenen Pflanzentheile zeigte sich keine Parasitenbildung. Bei einem späteren Besuch des Roggenfeldes fand er durchschnittlich die Aehren ohne Körner, da die Blüthe durch fremde Einflüsse zerstört worden war. Nachdem der Genannte vorstehende Thatsachen genügend constatirt hatte, suchte er die Ursachen und den Zusammenhang mit dem Betrieb der Fabrik festzustellen. Da nach bisherigen Beobachtungen die Vegetation hauptsächlich beim Westwind litt, so begab er sich bei dieser Windrichtung an Ort und Stelle und fand, dass man in einer Entfernung von 100 bis 200 Schritt von der Fabrik den aus den Sodarrückständen entweichenden Schwefelwasserstoff durch den Geruch wahrnehmen konnte. Bei feuchter Atmosphäre war diese Wahrnehmung besonders deutlich; mit Bleilösung getränkte Papierstreifen wurden alsdann deutlich gebräunt. Die Anwesenheit saurer Dämpfe wurde sodann noch durch directe chemische Analyse festgestellt, indem Luft mittelst eines Aspirators in mehrere Kugelapparate mit destillirtem Wasser geleitet wurde. Die sauren Dämpfe zeigten sich als Salzsäure und theilweise als schweflige Säure. Da nun der Westwind der in jener Gegend herrschende Wind ist, so geht daraus hervor, dass die Vegetation in östlicher Richtung von solchen Fabriken lange Zeit unter dem Einfluss der angeführten Gase steht. Dass aber Salzsäure und schweflige Säure einen nachtheiligen Einfluss auf die Vegetation ausüben, ist allgemein bekannt. Die in diesem Falle erhobenen Thatsachen sind nun in ganz gleicher Weise in anderen Ländern, namentlich in Belgien und England, erhoben worden, und es erübrigt uns noch zu bemerken, was in diesen Ländern auf Grund der Untersuchungen der Fachmänner verfügt worden ist. Die von den verschiedenen Kommissionen der gedachten Länder gemachten Vorschläge zur Abhülfe der erwähnten Uebelstände, welche sich in einem Umkreis von 1800 bis 6000 Fuss erstrecken, bestehen einestheils darin, dass von Seiten der Fabrikbesitzer die Bildung von Gesellschaften empfohlen

wird, welche die in der Nähe befindlichen Grundstücke ankaufen sollen; dann beziehen sie sich meistens auf Einrichtungen, welche eine vollständige Absorption der entwichenen Gase ermöglichen. Die Erfahrung hat aber in den meisten von der erwähnten Kommission beobachteten Fällen gelehrt, dass die besten und vollkommensten Absorptionsvorrichtungen, welche theoretisch ihrem Zweck entsprechen, in der Praxis deshalb nicht immer genügen, weil die Arbeiter kein Interesse an der vollständigen Absorption der Gase haben, sondern vielmehr, um den Process zu beschleunigen, den Zug durch Oeffnen der Register zu vermehren suchten und so ein Entweichen der Dämpfe, namentlich der fast werthlosen Salzsäuredämpfe befördern. So befinden sich solche Condensations-Vorrichtungen, die von dem Genannten für ganz zweckmässig erkannt wurden, auch in der Köpniker Fabrik, und nichts destoweniger fand er bei seinen Beobachtungen das oben angegebene Resultat.

*Literatur über Untersuchung von Wasser und über gewerbliche Hygiene.*

- 1) Deutsche Vierteljahrsschrift für öffentl. Gesundheitspflege. Redigirt von C. Reclam. Braunschweig 1871. Fr. Vieweg u. Sohn.

Der dritte Jahrgang der früher (Jahresbericht 1862 p. 517; 1870 p. 559) bereits besprochenen, mit grosser Umsicht redigirten Vierteljahrsschrift für öffentliche Gesundheitspflege zeichnet sich durch einen besonders reichen Inhalt aus, der nicht nur für den Techniker von Fach, sondern auch für jeden Gebildeten wichtig und kennenswerth ist, abgesehen davon, dass die meisten der in dem 3. Bande enthaltenen Abhandlungen eine lehrreiche und interessante Lectüre darbieten. Von besonderem Interesse sind die zahlreichen Mittheilungen über Kriega- und Gewerbehhygiene.

- 2) E. Reichardt, Die chemischen Untersuchungen der Brunnen- und Quellwasser in Beziehung auf Gesundheitspflege. Darmstadt und Leipzig 1871. Eduard Zernin.

In der vorliegenden Broschüre, einem Separatabdruck aus der Zeitschrift für Epidemiologie und öffentliche Gesundheitspflege, giebt der auf dem Gebiete der Analyse der Wässer rühmlichst bekannte Verfasser einen werthvollen Beitrag zur Kenntniss des Chemismus der Brunnen- und Quellwasser, auf den wir die Aufmerksamkeit der Techniker speciell richten möchten.

- 3) H. E. Richter, Zur Jubelfeier der Struve'schen Mineralwasser-Anstalten. Dem Andenken von F. A. Struve gewidmet. Dresden 1871.

In der vorliegenden Schrift giebt der Verf. geschichtliche Notizen über die Entstehung der fabrikmässigen Bereitung künstlicher Mineralwässer und Mittheilungen über die Standpunkte, von denen der berühmte Urheber der in Rede stehenden Fabrikation — Fr. Ad. Struve, geboren 1781 — bei der Nachbildung der natürlichen Quellen ausging und nach und nach zu der Einführung der concentrirten Mineralwässer, der neuerfundnen Mineralwässer und moussirenden Bäder kam. Die der Schrift beigegebenen tabellarischen Zusammenstellungen über die Zusammensetzung der wichtigeren Mineralwässer rührt von Oswald Hantz, derzeit Chemiker der Struve'schen Anstalt in Dresden her.





## VI. Gruppe.

# Technologie der Gespinnstfasern.

## Wolle.

Für die Schafwollwäsche empfehlen v. Baerle & Co.<sup>1)</sup> (Wasserglasfabrik in Worms) neutrales Wasserglas als bestes und billigstes Waschmittel. Auf 40 Thle. 40 bis 45° R. warmes Wasser nimmt man 1 Thl. des von der genannten Fabrik zu diesem Zwecke bereiteten neutralen Wasserglases, legt die Wolle einige Minuten lang hinein, verarbeitet sie ein wenig mit der Hand und spült sie dann mit kaltem oder lauem Wasser aus. Die Wolle soll dabei vollständig rein weiss und total geruchlos werden, vollständig weich bleiben, überhaupt nicht im geringsten an Qualität leiden, selbst wenn sie mehrere Tage in der Wasserglaslösung liegen bleibt und dann erst mit warmem Wasser ausgespült wird. (Frühere Versuche über die Anwendung des Wasserglases zum Waschen von Wolle, z. B. die sehr umfänglichen, in 12 Fabriken angestellten von Friedländer, Löwe und Stephan ergaben im Allgemeinen keine günstigen Resultate, die mit Wasserglas behandelte Wolle zeigte sich stets hart und spröde. Zu dem neuen Verfahren bemerkt übrigens H. Grothe<sup>2)</sup>, dass die ihm vorliegenden Proben von Wolle, die mit dem Wasserglas von Baerle & Co. gewaschen war, trefflich seien und irgend eine schädliche oder überhaupt hervortretende Einwirkung dieses Waschmittels auf die Constitution des Haares bei denselben nicht ersichtlich sei. Die Red.) Auch die Schafe werden sehr leicht und schnell schneeweiss, wenn man sie, nachdem man ihnen die Augen durch Verbinden geschützt, in einem Behälter mit obiger Wasserglaslösung von 40 bis 45° Wärme eine Minute lang wäscht und dann mit reinem Wasser abspült. — In Kammgarntspinnereien müsste die Wolle erst in ein Bad von 40 Theilen 40 bis 45° R. warmem Wasser und 1 Thl. Wasserglas 10 Minuten lang ein-

1) Hessisches Gewerbebl. 1871 Nr. 15; Dingl. Journ. CC p. 423; Polyt. Centr. 1871 p. 918; Chem. Centr. 1871 p. 512; Deutsche Industriezeit. 1871 p. 265; Chemic. News 1871 Nr. 609 p. 46.

2) H. Grothe, Zeitschrift des Vereins für Wollinteressenten 1871 p. 212.

geweicht und dann in ein zweites Bad mit 80 Thlen. ca. 30° R. warmem Wasser und 1 Thl. Wasserglas gebracht werden. Die Wolle soll hierbei mindestens eben so weiss, rein und weich werden, wie nach allen bis jetzt bekannten Waschmethoden. Auch bei der gewöhnlichen Hauswäsche leistet das Wasserglas nach v. Baerle & Co. „Unglaubliches“. (O. Buchner<sup>1)</sup>) spricht sich dagegen in seinem 1868 erschienenen, äusserst empfehlenswerthen Buch „Die neuesten Wascheinrichtungen“ folgendermassen aus: Wasserglas als Waschmittel, von dem man sich anfänglich Wunder versprach, giebt der Wäsche eine unangenehme Stärke und Steifigkeit, die besonders bei Hemden empfunden wird; auch übertrifft es in seiner reinigenden Wirkung die Soda nicht in dem Maasse, dass das Waschen dadurch wesentlich billiger würde. Die Red.) Man legt die Wäsche Abends in eine Mischung von 20 bis 30 Theilen 40 bis 50° R. warmem Wasser mit 1 Thl. neutrales Wasserglas, bearbeitet sie des Morgens mit einem Stock, nachdem man die Brühe vorher mit etwas warmem Wasser wieder aufgewärmt hat und legt sie dann zum Abträufeln über ein Bret oder über ein Paar Stöcke. Der grösste Schmutz ist dann bereits aus der Wäsche entfernt; was davon noch in der Wäsche sitzt, lässt sich mit ein wenig Seife rasch entfernen. Es ist rathsam, die Wäsche nochmals mit einer schwachen Wasserglaslösung (auf 50 Thle. Wasser von 36 bis 40° R. 1 Thl. Wasserglas) zu behandeln und dann mit reinem warmen Wasser auszubrühen. Noch einfacher geschieht dies in der Waschmaschine. Die auf diese Weise erhaltene Wäsche ist nach der Angabe von Baerle & Co. blendend weiss und bedarf der Bleiche nicht; dazu stellt sich dieses Verfahren wesentlich billiger und lässt sich viel rascher bewerkstelligen, als das bisher gewohnte mit Soda und Seife. — Farbige Wollstoffe werden in einer schwachen Wasserglaslösung von 50 Thlen. 30 bis 40° warmem Wasser und 1 Thl. Wasserglas gewaschen. — v. Baerle & Co. liefern das Wasserglas ab Worms und Filiale in Berlin, Hermsdorfer Strasse Nr. 4 und 5, zu 1<sup>2</sup>/<sub>3</sub> Thlr. pr. 50 Kilogramm.

Zum Bleichen von Schafwolle (und Baumwolle) schlagen J. H. Johnson und W. J. Laude<sup>2)</sup> folgendes (kostspieliges und gefährliches) Mittel vor. Das zu bleichende Material wird macerirt in einer Mischung von 1 Thl. einer Lösung von 16 Thlen. Seife und 1 Thl. Cyankalium in 80 Thlen. Wasser, und 50 Thlen. Wasser.

Zum Entfetten von Wolle verwendet E. F. Richter in Berlin ein Verfahren, welches auf Benutzung von Amylalkohol beruht. Jetzt erklärt nun im „D. Wollengewerbe“<sup>3)</sup> ein Fachmann, welcher dieses Verfahren unter Richter's Mitwirkung in Brünn im Grossen ausgeführt hat, dass dasselbe eine gute, wenn auch weniger rasche Entfettung als von Richter angegeben, sowie ein gutes Oel ergeben habe, dass die Verluste am Entfettungsmittel dagegen so bedeutend seien, dass eine Verwerthung des

1) O. Buchner, Die neuen Wascheinrichtungen. Weimar. 1868 p. 97.

2) J. H. Johnson und W. J. Laude, ~~Bericht~~ der deutschen chemischen Gesellschaft 1871 p. 682.

3) Deutsche Industriezeit.

Verfahrens dadurch unmöglich gemacht werde. Die gleichen unglücklichen Resultate habe die unter Richter's persönlicher Leitung betriebene Entfettungsfabrik von E. F. Richter in Berlin ergeben <sup>1)</sup>).

H. Grothe <sup>2)</sup> bringt eine Zusammenstellung der Arbeiten über die Ermittlung des Wollgehaltes der Wollen durch Conditioniren und Entfetten. Die Frage hinsichtlich der Zukunft der deutschen Wollproduktion hat die Aufmerksamkeit, wie auf viele andere Punkte, so auch auf die abnormen Verhältnisse unseres Wollhandels hingelenkt. Diese Abnormität zeigt sich am allerdeutlichsten in dem Umstande, dass man Wollen verkauft und kauft, über deren wirklichen, reellen Werth kaum ein Händler oder Fabrikant ein bestimmtes Bild hat. Alle gezahlten Werthe sind annähernde Taxwerthe, die sich bei wirklich gründlicher Ermittlung des absoluten Wollgehaltes der behandelten Wollquanten als sehr unsicher und oft sogar als viel zu hoch oder zu niedrig erweisen. In jetziger Zeit nun, wo die drückende Concurrenz überseeischer Wollen, sowie die grossartig ausgebildete Concurrenz im Wollfabrikationsgebiete dazu drängt, das Rohprodukt, die Wolle, genau nach ihrem reellen Werthe in die Rentabilitätsberechnungen der Landwirthschaft und Wollfabrikation einzuführen, ist man zuerst mit Ernst darauf aufmerksam worden, Methoden einzuführen, mit Hilfe deren man jenen absoluten Wollgehalt ermitteln kann. In Frankreich hat man, angeregt durch die segensreichen Wirkungen der Seidencondition, zuerst damit begonnen, auch Wolle zu conditioniren. In Deutschland begann man erst in neuerer Zeit damit. Auf der Versammlung deutscher Kammgarnspinner in Leipzig am 30. Septbr. 1870 ward vom Director Lohren (Potsdam-Neuendorf) die Sache wiederum zur Sprache gebracht, und dies gab Anlass zu einer Petition der Kammgarnspinner an das Reichskanzleramt um Einführung von Woll-Conditioniranstalten. Endlich sprach die Hauptversammlung des Vereins der Wollinteressenten Deutschlands (abgehalten in Berlin am 2. Mai 1871) sich für die Betreibung dieser Angelegenheit aus und ernannte eine Commission zur Berathung derselben und zum Entwurf einer Vorlage, welche sich über Einrichtung, Zweckmässigkeit, Methode etc. verbreiten und dafür geeignete Normen aufstellen solle. Inzwischen hat sich auch in Belgien, besonders in Antwerpen und in Verviers, eine kräftige Agitation dafür kundgegeben <sup>3)</sup>.

Die von dem Verf. veröffentlichte Abhandlung berührt folgende Punkte:

a) *Die Bestandtheile der Handelswolle.* Die Wolle kommt in sehr verschiedener Form in den Handel, theils ganz ungewaschen, theils mehr oder weniger gewaschen, theils, allerdings in kleinsten Quantitäten, sehr vollständig

1) Vergl. P. Toepler, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1871 p. 534.

2) H. Grothe, Zeitschrift des Vereins der Wollinteressenten Deutschlands 1871 p. 168—192; Polyt. Centr. 1871 p. 228 und 1170.

3) Étude sur la Condition publique des matières textiles. Utilité de son établissement en Belgique. Par F. F. Verviers, Impr. de Vinche. 1871. (Vergl. P. Havrez, Jahresbericht 1871 p. 572.)

gewaschen. Durch die Wäsche werden dem ungewaschenen Wollquantum Mengen von anhängenden Substanzen entzogen, die sowol Staub, Erde, Kletten, Stroh u. s. w., als auch Schweiss sein können. Erstere sind leichter entfernbar, letzterer schwieriger. Je nach der mehr oder weniger vollständigen Entfernung dieser Substanzen erscheint ein und dasselbe Wollquantum in ganz verschiedenen Gewichten. Aber selbst durch Beseitigung der genannten anhängenden fremden Körper erreicht man nicht vollständig die Reduktion des ursprünglichen Gewichtes ungewaschener Wollen auf das wirkliche Wollgewicht, sondern in der Wolle haftet sodann noch eine Quantität hygroskopischer Feuchtigkeit. Erst nach Entfernung dieser nicht unbeträchtlichen Menge Wasser erhält man den wahren Wollgehalt. Der Verf. giebt nun in seiner Abhandlung eine Zusammenstellung der Resultate der bisheriger Untersuchungen über die Zusammensetzung der rohen Schafwolle und besonders über den Schweiss- und Fettgehalt derselben. Wir verweisen in dieser Hinsicht auf das Original, so wie auf die Abhandlung von Märcker und Schulze<sup>1)</sup>. Aus den mitgetheilten Resultaten ergibt sich, dass die reellen Werthe in den Wollen sehr schwankend werden, sobald man die anhängenden Substanzen einer Untersuchung unterzieht. Dass unter diesen Umständen von einem sicheren Handel und Urtheil unmöglich die Rede sein kann, liegt auf der Hand. Keine der jetzt eingeführten Wäsches unterstützt dasselbe. Eine Klarlegung des Wollgehaltes kann nur geschehen durch eine öffentliche, etwa mit staatlicher Autorität versehene Conditionierungsanstalt, mit welcher eine Abtheilung für Schweissgehaltsbestimmung verbunden ist, die nach bestimmt vorgeschriebener Methode alle Wollen ohne Unterschied untersucht.

β) *Wassergehalt der Wolle und öffentliche Conditionirung.* Leon Talabot in Lyon hat, im Jahre 1831 von der Handelskammer daselbst mit Versuchen über die Bestimmung des Wassergehaltes der Wolle beauftragt, zuerst einen Apparat zu diesem Zweck construirt, welchen man in den meisten der Anstalten, in denen die Bestimmung des Feuchtigkeitsgehaltes der Wolle für die Privaten öffentlich ausgeführt wird, noch jetzt benutzt<sup>2)</sup>. Die Operation mit diesem Apparat ist einfach. Man nimmt Proben aus der losen Wolle, die z. B. in einem grossen Lagerraum aufgestapelt ist, und zwar von den verschiedensten Stellen des Raumes weg, aus der Mitte der Masse, von den Seiten, vom Grunde. Man vermischt diese Proben zu einer homogenen Masse und zieht daraus drei Proben von gleichem Gewicht, etwa 100 Grm. Diese drei Proben repräsentiren dann ziemlich vollkommen die Feuchtigkeit in den Wollmassen des Lagers und dienen dazu, den Feuchtigkeitsgehalt der betreffenden Wollen zu bestimmen. Nachdem so das Musternehmen beendigt ist, wiegt man die gesammte Wollmasse und erhält z. B. 10,000 Kilogramm. Man giebt sodann die 100 Grm. Wolle

1) Jahresbericht 1870 p. 562.

2) Vergl. E. Péclet, *Traité de la chaleur*, Paris 1860 Tome II p. 296; K. Karmarsch, *Handbuch der mechan. Technologie*, Bd. II p. 1365 (4. Aufl.) und R. Wagner, *Handbuch der Technologie* Bd. IV p. 295.

der einen Probe auf die Wagschale im Trockenapparat und lässt nun so lange Dampf in den Apparat einströmen, bis die Hitze im Wagraume desselben auf 108° gestiegen ist. Dabei verliert die Wolle auf der Wage, und diesen Verlust constatirt man sehr genau. Bemerkt man, dass der Wagebalken der Wage gleiche Stellung behält, so kann die Austrocknung als vollendet gelten und wird beendet. Man habe z. B. hierbei einen Verlust von 20 Grm. beobachtet, so repräsentiren diese 20 Grm. den Feuchtigkeitsgrad der Wolle, welcher demnach 20 Proc. oder in den angenommenen 10,000 Kilogramm Wolle 2000 Kilogr. beträgt. Man nimmt sodann die zweite Probe von 100 Grm. und operirt mit ihr gleichfalls zur Bestimmung ihres Feuchtigkeitsverlustes.

Ergaben die erste und zweite Probe gleiche oder fast gleiche Resultate, so kann man annehmen, dass die Operation eine exact durchgeführte sei. Stellt sich aber eine Differenz von mehr als  $\frac{1}{2}$  Proc. zwischen den beiden ersten Proben heraus, so nimmt man die dritte Probe vor und bestimmt mit Hilfe derselben das Resultat. Die Talabot'schen Versuche wurden 1843 wieder aufgenommen, und eine Versuchsreihe, welche mehr als eine Million Kilogr. Wolle begriff, ergab, dass die mittlere Feuchtigkeitsquantität, welche von der Wolle absorbiert wird, im Sommer 16 bis 18 Proc., im Winter 18 bis 20 Proc. beträgt. Die künstlich ausgetrocknete Wolle zieht in kurzer Zeit wieder Wasser (16 bis 18 Proc.) aus der Luft an und nimmt dadurch an Gewicht zu, was man *Reprise de la laine* nennt. Ein Decret des Kaisers der Franzosen bestimmte im Jahre 1853, dass diese Reprise mit 15 Proc. als eine erlaubte und für gewöhnlich annehmbare Feuchtigkeitsmenge betrachtet werden solle, welche dem Gewicht der absolut trockenen Wolle, das in ähnlicher Art wie bei der Seide durch Conditionirung zu bestimmen sei, für die Bestimmung des Preises der Wolle zuzurechnen sei. Der Handel hat jedoch diese Bestimmung niemals angenommen. Man befolgte zwar das Decret insofern, als man nach der Austrocknung die vorschriftsmässigen 15 Proc. berechnete; allein auf dem Rücken des Conditionirungsscheines war der Vermerk aufgeführt: „*Usage de tant pour cent en plus*“. In Folge davon wurden Delegirte von Paris, Reims, Amiens, Rouen, St. Quentin, Mühlhausen, Lyon, Elbeuf und Bayonne zusammenberufen, und es wurde berathen, ob dieser Procentsatz festzuhalten sei. Man stritt zunächst über die Annahme der äussersten Grenzzahlen 15 und 18,25; endlich aber entschied man sich, conform der Ansicht der Handelskammer von Reims, zur Annahme eines Procentsatzes, der mehr den vielen Versuchen und Erfahrungen entsprach: mit grosser Majorität ward die Zahl 17 als Procentgehalt angenommen und durch ein Decret vom 20. Juni 1866 auch sanctionirt. Dies ist der Hergang bei der Einführung der Conditionirung der Wolle in Frankreich.

Enthält die Wolle mehr Feuchtigkeit, als der Reprise entspricht, so wird dieses Mehr vom Käufer nicht mit bezahlt. Das Gewicht der über die Reprise hinaus gehenden Feuchtigkeit beträgt bei einer Reprise = 15 Proc. im Winter 3 bis 5 Proc., im Sommer 1 bis 2 Proc. Anders gestaltet sich die Sache bei einer Reprise von 17 Proc. Dabei sind nämlich die Chancen des Gewinnes und Verlustes beiderseitig. Im Sommer wird die Reprise oft

nicht 17 Proc. betragen, und der Wollverkäufer gewinnt; im Winter wird sie mehr als 17 Proc. betragen, und der Käufer gewinnt scheinbar. Es erscheint fast unerlässlich, den Wollmarkt auf eine solche normale Basis zu stellen, und die Verkäufe allein auf Grund der Conditionirung für gültig zu erklären. Wie es scheint, wollen Antwerpen und Verviers die Methode und Reprise von Paris, d. h. die allgemeine französische Reprise von 17 Proc. nach dem Decret vom 20. Juni 1866, acceptiren. Das Etablissement der Conditionirung könnte ferner noch constatiren — auf Verlangen des Käufers, — wie viel Schweissmaterie und Fettsubstanz die nicht gut gewaschene Wolle enthält.

Das Conditioniren ist zumal für gewaschene Wolle, die oft eine beträchtliche Menge Wasser enthält, von grossem Werth. Die Spinner und Fabrikanten aller Wollbranchen mit wenigen Ausnahmen, welche früher gewaschene Wolle kauften, sind wegen der Unsicherheit in Betreff des Wassergehaltes derselben allmähig so unzufrieden geworden, dass sie zuletzt ganz davon abgestanden haben, die Wolle gewaschen zu kaufen, und dieselbe lieber ungewaschen nehmen. Diese Aenderung zeigte sich zumal auf den Märkten von Antwerpen. Die Agenten und Makler in gewaschenen Wollen machten zeitweise gar keinen Umsatz, diejenigen in ungewaschener Schweisswolle dagegen sehr viel. Antwerpen sucht seit 1869 durch Einrichtung einer öffentlichen Condition das Vertrauen für gewaschene Wolle wieder zu heben und hofft davon grossen Erfolg zu Gunsten seines Marktes. Ja, der Bericht der Handelskammer schreibt dieser Einrichtung einen grossen Einfluss auf die Erhaltung des Wollmarktes in Antwerpen überhaupt zu. Welche ernste Mahnung an uns Deutsche, die wir damit umgehen und bereits Versuche gemacht haben, den australischen und südamerikanischen Wollhandelszug auch nach Bremen und Hamburg oder gar nach Berlin zu verlegen! Sollen diese Plätze wirklich mit Antwerpen und London erfolgreich kämpfen können, so müssen sie vor Allem auch Conditioniranstalten einrichten. Bisher bestanden Conditioniranstalten theils für Seide, theils für Wolle, theils für alle Gespinnstfasern in folgenden Orten:

Zahl der Apparate		Zahl der Apparate	
Frankreich:	Aubenas . . . 6	Frankreich:	Amiens . . . 12
	Lyon . . . 41		Valence . . . 4
	Paris . . . 18	Italien:	Como . . . 5
	Privat . . . 4		Trenta . . . 4
	Reims . . . 8		Mailand . . . 12
	Avignon . . . 8		Florenz . . . 4
	Roubaix . . . 24	England:	London . . . 6
	Marseille . . . 12	Deutschland:	Crefeld . . . 4
	St. Etienne . . . 12	Oesterreich:	Wien . . . 6
	Tourcoing . . . 12	Schweiz:	Zürich . . . 14

Von diesen Apparaten arbeiten jedoch die meisten für Seide, und eigentlich ausschliesslich für Wolle nur die von Roubaix, Amiens, Reims und Tourcoing. In diesen vier Orten aber hat die Conditionirung der Wolle von Jahr zu Jahr zugenommen. Die Menge betrug in

	Amiens	Roubaix	Reims	Tourcoing	
1866	971004	6,862453	2,420232	—	Kilogr.
1867	1,180191	6,898108	2,050597	2,858500	"
1868	1,550186	10,858951	3,855230	4,630400	"
1869	2,043486	12,000000	4,487840	4,783500	"

Die Errichtung von Conditioniranstalten in Deutschland würde nicht nur für den deutschen Wollhandel sehr günstig sein, sondern auch sehr wichtige Momente bieten zur Wiedererwerbung wichtiger Bedingungen für die Förderung und Blüthe der deutschen Schafzucht und Wollproduktion. Aber die Frage hat noch eine andere wichtige Seite. Wir sind dem Zeitpunkte nahe, wo ein neues Gewichts- und Maasssystem eingeführt werden soll. In welcher Weise soll dasselbe verwendet werden für das Maass der Garne und Gewebe? Wollen wir wieder die alten Widerwärtigkeiten auf die neue Systematisirung mit hinüber nehmen? Wollen wir wiederum das Pfund Wollgarn nehmen von einer angenommenen Ellenzahl, ohne die Basis eines wirklich vorhandenen Gewichtes reeller Wolle? Jetzt componirt sich ein Centner Fettgarn Nr. 6 z. B. aus 76 Pfd. Wolle, 15 Pfd. Feuchtigkeit und 9 Pfd. Fett. Worauf — auf welches Gewicht — ist nun die Ellenzahl per Pfund, per Centner zu beziehen? Etwa auf den Gehalt an absoluter Wollmaterie? Dann würde die Nummer viel zu niedrig gegriffen sein. Etwa auf den absoluten Wollgehalt und die Feuchtigkeit? Ist diese Summe überhaupt eine feste Grösse? Nein. Folglich schwebt die Nummer des Garnes, welche hierauf bezogen würde, in der Luft; sie hat einen variablen Summanden.

Der Ausdruck *Titration* oder *Numerotation* eines Fadens soll bezeichnen: die Länge des Fadens, bezogen auf ein ganz bestimmtes Gewicht. Die Feinheiten der Fäden bei verschiedenen Gespinnsten lassen sich vergleichen nach ihrer variablen Länge, bezogen auf ein und dasselbe Gewicht, oder durch verschiedene Gewichte von Fäden gleicher Länge. Es tritt also in beiden Fällen das Gewicht des Fadens, d. h. das Gewicht der textilen Faser, als bestimmend auf; folglich werden alle Ungenauigkeiten und Fehler, welche bei der losen Wolle vorhanden sind, auch hier wiederkehren. Die Gegenwart von Feuchtigkeit hat also einen bedeutenden Einfluss auf die Numerirung der Garne, und um eine richtige Proportion zwischen der Nummer der Länge des Fadens und dem Einheitsgewicht herzustellen — eine Proportion, die sich nicht ändert mit dem Gehalt an Feuchtigkeit, welcher also zwischen 1 und 18 Proc. schwanken kann —, muss man den Titer der Gespinnste bestimmen mit Hilfe der Conditionirung, also auf der Basis absoluter Austrocknung. Verbindet man mit der Conditionirung der losen Wolle ein Bureau für die Titration der gesponnenen Wolle, wie es sich sehr empfiehlt, so darf man dabei nur von der Länge der Fäden ausgehen und bestimmt die Nummer dieser Einheitslänge mit Bezug auf deren Gewicht. Hat man nun durch sorgfältiges Maass z. B. 1000 Meter bestimmt, so ermittelt man das absolute Trockengewicht dieser 1000 Meter durch Conditionirung und hat dann für die Benennung der Nummer die beiden exacten Faktoren. Der Käufer kann leicht gekaufte Gespinnste vor dem Verbrauch conditioniren lassen und dann, mit dem Conditionsattest in der Hand, seine Nota bei dem

Verkäufer in gerechtester Weise ausgleichen, sobald der Kauf mit Vorbehalt der Condition abgeschlossen ist. Eben sowol kann vor Abschluss des Handels die Condition vorgenommen sein. Mit Recht sagt F. F. in seiner Brochüre „*Étude sur la Condition publique*“: „In allen Städten Belgiens haben wir öffentliches Gewicht! Warum haben wir nicht auch, wie andere Länder, öffentliche Condition, mit einer Abtheilung für Titrage der Garne und sogar Messung der Gewebe? Wenigstens würde dann der Käufer wissen, was er kauft, und er würde sicher sein über Gewicht, Nummer und Länge, wie viel per Nummer: eine Thatsache, die uns immer frappiren muss. In England geben die Fabrikanten am meisten auf die Nummer oder auf das Maass ihrer Fäden. Man hat dort eine Einheit des Gewichtes bezüglich einer bestimmten Länge eingeführt, und kein Spinner kann dort nach anderem System gehaspeltes Garn an den Mann bringen. Welche bestimmte Nummer schliesst aber eine solche Länge ein, deren Mehr oder Minder nicht angenommen werden könnte! Wiegt denn das Packet von 10 Pfund englisch wirklich reell 10 Pfd.? Nein. Bei gewaschenem Wollgarn wiegt es durchschnittlich  $8\frac{1}{2}$  bis  $9\frac{1}{2}$  Pfd., nicht mehr, nicht weniger; aber es werden nominell und effectiv 10 Pfd. bezahlt, und man hat nicht die Nummer in Wahrheit, die man bezahlt; die ganze Fabrikation rechnet immerfort mit angenommenen Werthen ohne bestimmte Basis. Wollen wir auch annehmen, dass diese Garne bestimmt seien nach dem Gewicht des Rohmaterials, welches für dieselben verbraucht ist, so sage man uns effectiv und genau, wie viel man gebraucht hat! Wer kann das ohne Conditionirung aber bestimmen?“ In Deutschland liefern die Kammgarnspinner 1000 Ellen per Nummer, also z. B. für Nr. 20 20,000 Ellen per Pfund. Auch sie versenden in Packeten von 10 Pfd., die aber nach Untersuchungen des Verf.'s incl. Pappe und Bindfaden der Schnürung nur 9 bis  $9\frac{5}{6}$  Pfd. wiegen! Hat man dabei die wahre geforderte Nummer erhalten? Nein. Aber noch andere Consequenzen knüpfen sich daran. An einzelnen Orten werden die Arbeiter bezahlt nach Pfunden der von ihnen verarbeiteten Wolle. Bei grossen Partien fällt es dem Arbeitgeber nicht ein, die als 10 Pfd. schwer gekauften Packete nachträglich zu wiegen; er berechnet sie als 10 Pfd. und verlangt sie als 10 Pfd., mit Abzug der 5 Proc. durchschnittlich angenommenen Verluste im Gewebe, vom Arbeiter zurück! Hier werfen diese usancemässigen Untergewichte den Schein der Unreellität auf den Arbeiter. Giebt der Fabrikant die 10-Pfund-packete als solche zum Färber, so wird er entweder von diesem viel weniger zurück erhalten und demselben zu viel bezahlen oder ihn der Unreellität anklagen müssen. Wird ein Stück dem Arbeiter aufgegeben, so calculirt der Fabrikant ein gewisses Gewicht per Elle. Ist das Garn nicht genau der Nummer entsprechend gesponnen, so wird er nun und nimmermehr das erhalten, was er berechnet hat. Schon lange kann kein Fabrikant mehr per Gewicht calculiren, weil das Gewicht bei den Wollgespinnsten der Spinner durchaus nominell und imaginär ist. Er muss per Länge des Fadens rechnen und sich so künstlich und umständlich die wahre Nummer herstellen, bezogen auf das effective Gewicht, welches er bezahlt hat, das aber nur nominell war, und das er nie erhalten hat.



Der Verf. resumirt zuletzt den Nutzen der Conditioniranstanlen folgendermaassen: 1) Für den Käufer und Verkäufer von gewaschener Wolle bietet die Condition die Möglichkeit, den wahren Werth der Wollen, auch wenn sie aus den verschiedensten Wäschchen hervorgegangen sind, zu ermitteln und durch den Conditionsschein für immer festzustellen. Es erwachsen somit der Exportation ebenso wenig Schwierigkeiten, als dem Verbrauch am Orte selbst. 2) Für den Handel mit Wollen im Schweiz bietet die Condition erstens die Ermittlung des Wassergehaltes, zweitens auf Verlangen auch die des Fett- und Schweissgehaltes. 3) Für den Fabrikanten und Spinner giebt die Condition die Möglichkeit, alle Arbeiten in der Fabrik genau zu controliren nach einer exacten Methode, auf Grund der absolut richtigen Gehaltsbestimmung. 4) Für den Käufer von Garnen liefert die Condition das einzige Mittel der exacten Angaben von Maass, Nummer und Gewicht, und mit Hilfe derselben kann leicht dieselbe Genauigkeit auf die übrigen Arbeiten übertragen werden.

y) *Einrichtung einer Conditioniranstalt.* In diesem Abschnitt seiner Abhandlung giebt der Verf. nach dem Bericht der *Chambre de commerce de Verviers* eine Berechnung der Kosten der Einrichtung und Unterhaltung einer Conditioniranstalt, wie sie aus dem Etablissement in Roubaix sichergiebt. Ausserdem theilt er nach demselben Bericht die für die Conditioniranstalt in Roubaix geltenden Administrationsvorschriften mit. Wir verweisen hinsichtlich dieser Gegenstände, wie hinsichtlich mancher anderer Details auf die Abhandlung selbst. Zuletzt bemerkt der Verf. noch Folgendes über die Anstalten für die Bestimmung des Schweissgehaltes der Wollen und für Titration und Numerotage der Wollgarne. Es ist schon oben über die Zweckmässigkeit der Verbindung dieser Anstalten mit der Conditioniranstalt gesprochen worden, zumal die gewöhnlichen Wollwäschchen sehr variable Produkte liefern. Eine Anstalt für Bestimmung des Schweissgehaltes dürfte weniger dazu dienen, die der Wolle anhängenden Substanzen an sich zu bestimmen, als vielmehr das Resultat an reinem Wollhaar zu constatiren, somit den Procentgehalt an reiner Wolle in Wollpartien festzustellen. Es muss der Prüfung noch anheim gegeben werden, mit Hilfe welcher Methode die Entfettung vorzunehmen sei. Ob man dabei sich des Schwefelkohlenstoffes, des Canadols, des Petroleumäthers oder des Fuselöls etc. bedienen will, oder ob man die eingelieferte Wolle nach einander mit Aether, Alkohol und Wasser extrahire, um jede schädliche Einwirkung der Agentien auf das Haar selbst zu vermeiden, ist noch festzustellen. Jedenfalls muss das Medium eine vollkommene Entfettung bewirken, und es muss dies äusserlich deutlich erkennbar sein. Die Probe ist vor dem Entfetten conditionirt worden, eben so auch nach dem Entfetten. Die letzte Wägung giebt den Gehalt der Wolle an reinem Wollhaar an. Für die Titration und Numerotage verfährt man ähnlich; man haspelt Partien von 500 oder 1000 Metern ab, entfettet sie und conditionirt dieselben. Dabei erhält man den Fettgehalt, der durch den Spinnprocess bedingt ist, und die Nummer durch die gemessene Länge in das Gewicht nach dem Austrocknen.

## S e i d e.

Vor drei Jahren theilten wir die Resultate der Untersuchungen mit, welche J. Wiesner und Ad. Prasch<sup>1)</sup> (in Wien) über die mikroskopischen Kennzeichen verschiedener Seidenarten angestellt haben. Diese Untersuchungen sind von den Genannten weiter fortgesetzt worden und berichten dieselben jetzt<sup>2)</sup> darüber. Bekanntlich wird nicht nur die Seide des gewöhnlichen Seidenspinners (*Bombyx mori*), sondern auch der Coconfaden mehrerer anderer nahe verwandter Spinner zu textilen Zwecken verwendet, so namentlich der Seide von *Bombyx Cynthia*, *Mytila* und *arrindia*, welche man in neuerer Zeit unter dem Namen „Wild Silk“ zu vereinigen suchte. Diese wilde Seide führt man nicht nur den europäischen Fabriken als Rohstoff zu, sondern ist auch bestrebt, durch Acclimatisation der genannten Spinner in Europa diese Seide hier selbst zu gewinnen. Die in Europa gewonnene Seide reicht für den Bedarf nicht mehr aus, nicht nur weil die Steigerung im Verbrauch von Seidenwaaren anhält, sondern hauptsächlich wegen der Verluste, welche durch die verheerenden Wirkungen der Raupenseuche den seidengewinnenden Ländern des südlichen Europas jährlich zugefügt werden. Der hierdurch hervorgebrachte Entgang an Seide ist weitaus grösser als der durch die Ausbreitung der Zucht des gewöhnlichen Seidenspinners erzielte Zuwachs an Seide in Europa. Die Einfuhr gesunder japanesischer Grains (Raupeneier) wird allerdings schon in beträchtlichem Maass betrieben. Damit wird aber noch nicht gänzlich der Mangel an dem nöthigen Spinnmaterial beseitigt, ebensowenig wie durch Einfuhr ostasiatischer gewöhnlicher Seide. Die höchst billigen Preise der „wild en Seide“ gegenüber der echten Seide steigern immer mehr und mehr die Bedeutung der erstern für die europäische Industrie. Die Energie aber, mit welcher die Acclimatisation einzelner ostasiatischer Spinner, namentlich in neuerer Zeit die des chinesischen Eichen-spinners (*Bombyx Yama-mai*) in vielen seidenzüchtenden Ländern Europas betrieben wird, zeugt auf das Deutlichste, dass viele europäische Züchter in der Einföhrung dieser neuen Spinner einen bessern Ersatz für die durch die Seuche ihnen zugefügten Verluste finden, als in der Einföhrung sogenannter original-japanesischer Grains, welche von Jahr zu Jahr sich wiederholen muss.

Welche Bedeutung die Seide der ostasiatischen Spinner für die europäische Industrie gewinnen wird, lässt sich jetzt gewiss noch nicht absehen. Die ausgezeichneten Resultate, welche mit der Acclimatisation des Yama-mai-Spinners, namentlich aber mit der Abhaspelung der Seide erzielt worden sind, berechtigen zu den schönsten Hoffnungen. (Yama-mai-Seide nach der Methode Hrn. J. Fichtner's zu Atzgersdorf bei Wien steht z. B. in Farbe, Glanz und Festigkeit der echten Seide so nahe, dass eine mikroskopische Unterscheidung selbst für den Kenner mit einigen Schwierigkeiten verbunden

1) Jahresbericht 1868 p. 618.

2) J. Wiesner u. A. Prasch, Der Welthandel, Stuttgart 1871; daraus in Deutsche Industriezeit 1871 p. 403.

ist.) Immerhin sind aber diese Seidenarten für den Handel und die Industrie Europas von einem solchen Belang, dass es zweckmässig erscheinen muss, die Eigenschaften derselben soweit zu ergründen, um ihren Werth gegenüber der echten Seide feststellen, aber auch um sie von einander und von der echten Seide mit möglichster Sicherheit unterscheiden zu können.

Die Verff. haben sich blos die Aufgabe gestellt, eine genaue Charakteristik dieser Seidenarten zu geben. Es war von vornherein anzunehmen, dass chemische Unterscheidungsmittel zur exacten Lösung dieser Frage nicht zu finden sein werden. Die verschiedensten Prüfungen, welche die Genannten vornahmen, haben zu der Ueberzeugung geführt, dass nur durch das Studium der morphologischen Verhältnisse der Coconfäden eine strenge Unterscheidung möglich ist. Die morphologischen Kennzeichen konnten aber begreiflicher Weise nur auf mikroskopischem Wege festgestellt werden. Die Resultate der Versuche ausser dem bereits im Jahresberichte 1868 Mitgetheilten waren hauptsächlich folgende:

1. *Bombyx Cynthia*. Ailanthus- oder Fagara-Seidenspinner genannt. Heimath: Nordchina. Die Seide dieses Spinners wird auch Aliantine oder Fagarine genannt.

Mittlere Länge des Cocons:	45	Millim.
" Breite "	0,015	"
" Dicke "	0,013	"

Mittleres Gewicht eines Cocons (leer und im lufttrocknen Zustand): 0,58 Grm. Die Farbe des Cocons ist grau, ins bräunliche geneigt. (Im Original steht irrthümlich die Breite und Dicke zu 15 und 13 anstatt 0,015 und 0,013 Millim. angegeben, ebenso entsprechend bei den folgenden Nrn.).

2. *Bombyx Yama-mai*. Heimath: China.

Mittlere Länge des Cocons:	38	Millim.
" Breite "	0,020	"
" Dicke "	0,020	"
Mittleres Gewicht eines Cocons	0,51	Grm.

Farbe des Cocons: aussen grünlich gelb, innen weiss. Seide weiss mit einem Stich ins Gelbliche.

3. *Bombyx Mylitta*. Heimath: Indien. Liefert Tussahseide.

Mittlere Länge des Cocons:	42	Millim.
" Breite "	0,022	"
" Dicke "	0,020	"
Mittleres Gewicht eines Cocons	1,73	Grm.

Farbe des Cocons: aussen graubräunlich, durch einzelne bräunlich-schwarz gefärbte Coconfäden netzartig geädert; innen licht grau-gelblich.

4. *Bombyx Selene*. Heimath: Indien. Liefert Tussahseide.

Mittlere Länge des Cocons:	62	Millim.
" Breite "	0,030	"
" Dicke "	0,021	"
Mittleres Gewicht eines Cocons	1,28	Grm.

Farbe licht graubräunlich. Seide grau. — An der Oberfläche des Cocons Blattabdrücke.

5. *Bombyx Faidherbii*. Heimath: Senegal.

Mittlere Länge des Cocons:	36	Millim.
" Breite "	0,018	"
" Dicke "	0,016	"
Mittleres Gewicht eines Cocons	0,52	Grm.

Farbe des Cocons: aussen silberweiss, innen kaffeebraun, mittlere Schichten grau.

Ueber eine der wichtigsten dieser Seidenarten, nämlich über die Seide von *Bombyx Cynthia*, hat Wiesner früher<sup>1)</sup> bereits einige Beobachtungen veröffentlicht. Nach den dort mitgetheilten Beobachtungen schwankt der Durchmesser des einfachen Fadens zwischen 0,011 und 0,025 Millim., die Masse des Fadens erscheint nicht wie bei der echten Seide (von *Bombyx mori*) homogen, sondern parallelstreifig, der Doppelfaden ist von einer körnigen Haut umgeben. In der damals gegebenen Beschreibung galt es blos, die Seide des Ailanthusspinner von jener des gemeinen Seidenspinner zu unterscheiden. Jetzt, wo die Charakteristik noch anderer Seidenarten zu geben ist, genügen diese Kennzeichen nicht. Es muss nämlich gleich hervorgehoben werden, dass alle übrigen zu besprechenden Seidenarten mehr oder minder deutlich, stets aber erkennbar, parallel streifig sind und dass der Rohfaden der meisten von ihnen mit einer körnigen Hülle (Seidenleim) umkleidet ist. In der früheren Arbeit vom Jahre 1868 wurde angegeben, dass alle dort beschriebenen Seidensorten von einer körnigen Hülle umgeben sind. Neuere Beobachtungen haben jedoch gelehrt, dass die Rohfäden gewisser Partien des Cocons von *B. Yama-mai* mit homogenen Hüllen überzogen sind. Anfänglich scheinen die Leimschichten aller Coconfäden homogen und continuirlich zu sein, und erst in Folge eines secundären Processes (Zusammenziehung) körnig zu werden. Von grösster Wichtigkeit für die Charakteristik der Seidenarten ist die im Mikroskop so leicht wahrnehmbare Breite des einzelnen Seidenfadens. Die Resultate der Messungen von Wiesner und Prasch sind bereits früher mitgetheilt worden.

Zur weiteren Unterscheidung der Seidenarten tragen wir hier nur noch Folgendes nach.

1. *Bombyx Cynthia*. Die Florettseide bildet eine lockere, feine und Wattseide je eine dichte Schichte, welche bekanntlich die Abhaspelung des Fadens nicht zulässt. Der Faden ist bräunlich gefärbt, etwas platt, manchmal gleich der Baumwollfaser schraubig um die Achse gedreht. Polarisationsfaden deutlich, aber nie so prachtvoll als an der Seide von *Bombyx mori*. Leimschichte körnig, häufig auf langen Strecken, weil mechanisch abgesprengt, nicht zu sehen. Concentrirte Schwefelsäure löst zuerst die Leimschichte und schliesslich die ganze Faser. Durch Kupferoxydammoniak geht die Schichtung verloren, unter starker Aufquellung des Fadens, welcher sich in Berührung mit dem Reagens sofort bläut. Die Leimschichte wird hierbei nicht gelöst.

2. Seide von *Bombyx Yama-mai*. Florettseide von einer dicken, fast ganz homogenen Leimschichte umgeben. Feine Seide mit einer dünnen,

1) J. Wiesner, Einleitung in die *Textil-Technologie*, Wagner, Jahresber. XVII.

ebenfalls ziemlich homogenen Leimschichte umkleidet; letztere ist nur stellenweise erhalten. Ein körniges Gefüge der Leimschichte war an den genannten Stellen nicht aufzufinden; wol macht sich aber hin und wieder, namentlich in den äussersten Partien der Florettseide eine Ringstreifung bemerkbar, welche oft auch den Körper des Fadens zu durchsetzen scheint. (An einem Strähnchen abgehaspelter völlig degummirter Yama-mai-Seide, welche Wiesner von Fichtner in Atzgersdorf bei Wien erhielt, war Ringstreifung nicht zu bemerken. Die Parallelstreifung ist an dem degummirten Faden noch viel schärfer als am Rohfaden ausgeprägt. In den Dimensionen und sonstigen Eigenschaften stimmt die abgehaspelte Seide völlig mit dem Coconfaden überein.) Auch an der Wattseide, deren Leimschichte stark körnig ist, wurde ein Gleiches beobachtet. Am leichtesten lässt sich die Leimschichte durch Chromsäure entfernen. Der Seidenfaden ist gelblich oder farblos und platt. Polarisationsfarben wenig deutlich.

3. Seide von *Bombyx Mylitta*. Florettseide scharf differenziert, nicht so feine und Wattseide. Die körnige Leimschichte ist so stark entwickelt, dass man die Doppelfäden erst deutlich nach Entfernung dieser Schichte sieht, was am besten durch Chromsäure gelingt. Der Faden ist graubraun, sehr platt, und sehr variabel in der Dicke. Aeusserst charakteristisch für diese Seide ist das Auftreten von hellen, den Rohfaden (Doppelfaden) schief und continuirlich durchsetzenden breiten Streifen, welche dadurch hervorgehoben werden, dass die am Cocon kreuzweise übereinander zu liegen kommenden Fäden bei der gegenseitigen innigen Berührung sich abplatteten. Dieses wahrhaft charakteristische morphologische Verhalten ist jedoch blos an der feinen und Wattseide, nicht aber an der Florettseide von *Bombyx Mylitta* zu bemerken. Polarisationsfarben wenig deutlich.

4. Seide von *Bombyx Selene*. Ein Unterschied zwischen Florett-, feiner und Wattseide ist an dem Cocon dieses Spinners nicht zu finden. Die Leimschichte, von körniger Beschaffenheit, ist sehr dick. Sie scheint leicht abzubröckeln. Die Rohfäden wurden lange Strecken hindurch völlig frei von dieser Hülle gefunden. Der Faden ist beinahe farblos mit einem Stich ins Graubräunliche, platt, häufig um die Achse gedreht, sehr gleichmässig in seiner Dicke. Polarisationsfarben ausgezeichnet, beinahe so prachtvoll wie an echter Seide. In Luft gelegen zeigt der Faden unter Mikroskop Interferenzlinien.

5. Seide von *Bombyx Faidherbii*. Die Florettseide bildet eine papierdünne silberglänzende Schichte, unter welcher die feine Seide in drei Schichten als lockere Masse liegt. Hieran schliesst sich die Wattseide, welche ähnlich wie die Florettseide in eine feste, zusammenhängende papierdünne Schichte zusammengedrängt ist, die sich jedoch leicht in zwei Schichten spalten lässt. Die Cocons von *Bombyx Faidherbii* bestehen also aus sechs Schichten. Die Florettseide ist silberweiss, die feine gelblich, die Wattseide bräunlich. Der einzelne Faden ist platt, häufig um die Achse gedreht bis auf die fast stets umgedrehte Florettseide. Während die Wattseide von einer körnigen Leimschichte umgeben ist, tritt eine solche an der feinen Seide nur stellenweise auf; an der Florettseide haben Wiesner und Prasch sie gar

nicht gesehen. Ob die Leimschichte in der Florettseide vorhanden war und erst in Folge eines mechanischen Processes abgetragen wurde, konnte nicht constatirt werden. Es ist dies aber, nach mehreren im Vorbergehenden mitgetheilten Beobachtungen, sehr wahrscheinlich. Polarisationsfarben deutlich.

Zur Vervollständigung seiner „Untersuchungen über die Zusammensetzung der Maulbeerblätter in besonderer Beziehung auf die Seidenraupen-Krankheit“, deren Hauptresultate nebst den von J. v. Liebig bezüglich der Seidenraupen-Krankheit daraus gezogenen Folgerungen im Jahresberichte pro 1867 <sup>1)</sup> mitgetheilt sind, hat Reichenbach <sup>2)</sup> Maulbeerblätter aus Turkestan untersucht, welche Adamoli, ein Italiener, mit verbürgter Gewissenhaftigkeit an Ort und Stelle gesammelt hatte. Adamoli bemerkte zu den Blättern Folgendes: „Es kommen in Turkestan mehrere Arten von Maulbeerbäumen vor, die sich ziemlich schwer in Klassen eintheilen lassen, theils wegen der zahlreichen Zwischenstufen, die zwischen einer Abart und der andern auftreten, theils wegen des Gewirres von Namen, welche die Eingeborenen den verschiedenen Sorten beilegen. Nichts desto weniger möchte ich hier die möglichst genaue Eintheilung anführen, die ich zu treffen im Stande war. Der wilde Maulbeerbaum, welcher durch Samen fortgepflanzt wird und sehr verbreitet ist, heisst *Kassak*. Seine Früchte, die entweder weiss — *Kounak* — oder roth — *Karatoule* — sind, haben grosse Kerne und wenig Fleisch. Man säet diese Kerne und erhält daraus Setzlinge, die man dann weiter aufzieht, entweder um Blätter davon zu ernten, oder um sie zu pflanzen. Die männlichen Setzlinge des Kassak, welche keine Früchte tragen und *Irkak* genannt werden, dienen hauptsächlich zur Ernährung der Seidenwürmer. Der Irkak, welcher in grosser Menge auf Feldern gepflanzt wird und diese auch in regelmässigen Reihen begrenzt, erreicht keinen grossen Umfang. Man schneidet gewöhnlich seinen Stamm in Manneshöhe ab und lässt vom Gipfel bis zu den Wurzeln Seitenzweige hervorschiessen, die man jährlich einmal abnimmt. Solche Zweige wachsen in Masse aus grossen Knoten, die sich unregelmässig über die Oberfläche des Stammes verbreiten. Gewöhnlich pflanzt man den jungen Kassak in Manneshöhe und lässt die Krone aus dem Pflöpfreis emporwachsen; seltener lässt man beim Kassak die Zweige an der Krone wachsen, um sie dann einzeln zu pflanzen. Es giebt folgende verschiedene Arten von Pflöpfreisen. Der *Marvaritak* mit den feinsten Blättern und weissen, kleinen, geniessbaren Früchten wird gewöhnlich in Gärten gepflanzt und dient ebenso gut den Würmern mit seinen Blättern, wie den Menschen mit seinen Früchten. Ich glaube in ihm die grösste Aehnlichkeit mit dem auf unseren Feldern sehr verbreiteten Maulbeerbaum mit weissen Früchten zu finden. Ueber den Ursprung des Marvaritak weiss ich nichts und führe nur noch an, dass er in Koshan den Namen Bidimah trägt. Der *Khoras* oder *Khorasmüne*, der von der Umgegend Khiva's hierher gebracht wird, unterscheidet sich so wenig

1) Jahresbericht 1867 p. 557.

2) Reichenbach, Ann. der Chem. u. Pharm. CLVIII p. 92; Dingl. Journ. CC p. 326; Polyt. Centralbl. 1871 p. 643.



In 1000 Pfund trockener Blätter des Kassak 40 Pfund Stickstoff oder 250 Pfd. Proteinkörper.

In 1000 Pfund trockener Blätter des Marvaritak  $34\frac{1}{2}$  Pfund Stickstoff oder 215 Pfund Proteinkörper.

In 1000 Pfund trockener Blätter des Khorasmine  $40\frac{1}{2}$  Pfund Stickstoff oder 253 Pfund Proteinkörper.

In 1000 Pfd. trockener Blätter des Balkhi  $33\frac{1}{2}$  Pfund Stickstoff oder 211 Pfd. Proteinkörper.

In 1000 Pfund trockener Blätter des Schah-toute 38 Pfund Stickstoff oder 238 Pfund Proteinkörper.

Also wie die chinesischen und japanesischen, so bieten auch diese Blätter den Raupen eine nicht nur zu ihrer Ernährung, sondern auch zur Seidenproduktion vollkommen hinreichende Menge Stickstoff dar, was durch die Thatsache bewiesen ist, dass in Turkestan noch niemals eine Krankheit unter den Würmern verheerend aufgetreten ist, und dass neben der chinesischen und japanesischen die turkestanische Seide eine der schönsten ist.

J. v. Liebig<sup>1)</sup>, welcher dem Dr. Reichenbach das Material zu den in der vorstehenden Abhandlung erwähnten Bestimmungen übergab, macht zu dieser Abhandlung folgende Bemerkungen. „Drückt man den Stickstoff dieser Blätter aus Turkestan in Proteinsubstanzen aus (was sicherlich nicht richtig, aber zur Vergleichung wol zulässig ist), so würden diese den vierten Theil vom ganzen Gewicht der trockenen Blätter ausmachen. Ueber die Bedeutung dieses Stickstoffgehaltes des Futters der Seidenraupen für die Seidenproduktion und die Gesundheit des Thieres habe ich mich früher eingehend ausgesprochen; meine Ansichten darüber sind indessen vielseitig missverstanden worden. Man hat sie so ausgelegt, als ob ich den Grund der Seidenraupen-Krankheit in einer Krankheit des Maulbeerbaumes gesucht hätte; aber es ist mir gar nicht in den Sinn gekommen, die Maulbeerbäume in den Gegenden, wo die Krankheit herrscht, für krank zu halten, so wenig ich einen Apfelbaum auf einem mageren Boden für krank halte, weil er keine Früchte trägt. Meine Meinung ist, dass der Maulbeerbaum, um den Stoff in genügender Menge zu erzeugen, aus welchem die Raupe, einer kleinen Maschine gleich, die Seide spinnt, genau so behandelt werden müsse, wie der Apfelbaum, wenn er reichlich Früchte tragen soll. Die Erfahrungen in der Landwirthschaft lehren, dass ein ursprünglich fruchtbarer Boden seine Fruchtbarkeit nach einer Reihe von Jahren verliert, wenn man die darauf gebauten Feldfrüchte hinwegnimmt, ohne die Bedingungen ihres Wachstums durch Dünger wieder zu ersetzen. Das Streurechen in Wäldern, d. i. das Hinwegnehmen der im Herbst abfallenden Blätter, ist von den Forstwirthen als eine Ursache der Verminderung des Wachstums der Holzpflanzen längst erkannt. Es ist klar, dass, wenn man einem Maulbeerbaume jährlich einen Theil seiner Blätter nimmt, der Boden damit einen Theil der Bedingungen zur Wiedererzeugung der Blätter verliert. So lange der Baum im Wachsen ist, hat der Verlust, welchen der Boden erleidet, keinen

<sup>1)</sup> J. v. Liebig, Ann. der Chem. u. Pharm. CLVIII p. 96; Dingl. Journ. CC - 333 Polyt. Centralbl. 1871 p. 645.



merklichen Einfluss auf den Baum oder die Beschaffenheit seiner Blätter, weil seine Wurzeln in Folge ihrer Verlängerung und Ausbreitung mit neuen Bodenschichten in Berührung kommen, die von den zur Ernährung des Baumes erforderlichen Bestandtheilen weniger oder noch nichts verloren haben. Der Umfang des Bodens, aus welchem die Wurzeln ihre Nahrung empfangen, ist aber begrenzt, und es muss, wenn diese Grenze erreicht ist, in der Zufuhr an Nahrung eine Verminderung eintreten. Es dauert lange, ehe dies an der äusseren Beschaffenheit des Baumes bemerklich ist, und wenn, wie die Gärtner glauben, durch regelmässiges Beschneiden des Baumes der Wurzeltrieb verstärkt und die Menge der durch die Wurzeln zugeführten Nahrung für die stehengebliebenen Zweige vermehrt wird, so bleibt der im Ganzen bestehende Mangel an Nahrung oder ihre Abnahme im Boden auf noch länger hin dem Beobachter verborgen. Die verminderte Zufuhr von Nahrung hat zur Folge, dass die Erzeugung derjenigen Bestandtheile, die zur Hervorbringung der Samen und Früchte dienen, abnimmt; diese Bestandtheile sind es aber, welche der Seidenwurm vorzugsweise zu seiner Entwicklung bedarf. Hieraus erklärt sich, wie nach und nach der Maulbeerbaum, ohne eigentlich krank zu sein, Blätter hervorbringt, die sich zur vollen Ernährung der Seidenraupe nicht mehr eignen, und dies kann nicht ohne Einfluss auf die Gesundheit des Thieres und seiner Nachkommen sein. Durch wechselnde Witterungsverhältnisse in den verschiedenen Jahreszeiten, Wärme und Feuchtigkeit wird der Gehalt der Blätter an Nährstoffen verändert; sind diese Verhältnisse im Sommer und Herbst ungünstig, so wird weniger Reservenahrung im Baume für seinen Bedarf im kommenden Frühling angehäuft und diese bei manchen Arten vorweg für die Entwicklung der Blüthen verbraucht; in der Vegetation günstigen Jahren können dagegen die Bäume ein für die Würmer vollkommen geeignetes Futter liefern. Dieser Wechsel in der Seidenzucht von ungünstigen mit günstigen Jahren erweckt in den günstigen natürlich die Hoffnung, dass das Uebel vorübergehend sei, und man versäumt das Rechte zu thun, um der Wiederkehr der schädlichen Einflüsse dauernd zu begegnen. In den Gegenden, wo die Seidenraupen-Krankheit herrscht, habe ich als eine der Ursachen der Krankheit die mangelhafte Beschaffenheit des Futters bezeichnet. In China, Japan und Turkestan ist die Seidenraupen-Krankheit unbekannt oder so gut wie unbekannt, und aus den beiden ersteren Ländern, wo der Seidenbau um einige hundert Jahre älter ist als in Europa, weiss man, dass dort der Baum oder Strauch, welcher das Futter für die Raupen liefert, genau so behandelt wird, wie in Weingegenden der Weinstock; er wird geschnitten, und der Boden wird sorgfältig bearbeitet und gedüngt. In Oberitalien und Frankreich wendet man dem Maulbeerbaume kaum mehr Pflege zu, als einem Baume im Walde.

In dem Verfahren des ostasiatischen und europäischen Seidenzüchters bemerken wir demnach einen wesentlichen Unterschied. Der erstere verwendet die grösste Sorgfalt auf die Cultur des Baumes, in dessen Organismus das Material erzeugt wird, aus dem sich der Körper des Thieres aufbaut, und welches den Stoff für die Seide liefert; er weiss von der Seidenraupen-Krankheit nichts. Der andere trägt nicht die geringste Sorge für die Er-

haltung der naturgesetzlichen Bedingungen seiner Seidenernte und meint, dass von dem Samen oder der Raupe Alles abhängt, und er kämpft ohne Unterlass mit einem verborgenen Feinde, der seine Industrie zu vernichten droht. Man sollte denken, dass der europäische Seidenzüchter ohne irgend eine vor-gefasste Theorie das Beispiel des ostasiatischen Seidenzüchters befolgen müsse, um über den Grund des Uebels zur Klarheit zu kommen, dass er zunächst die Pflege des Maulbeerbaumes in seine eigene Hand nehmen und die Erzielung des besten Futters für seine Seidenraupen zu seiner Hauptaufgabe machen müsse. Mit der Düngung alter Bäume wird man kaum etwas Erspriessliches erreichen; man muss mit jungen Pflanzungen beginnen. Es spricht eine Menge von Gründen dafür, dass die Pilzkörperchen, welche man in der Regel als die alleinige Ursache der Krankheit der Raupen ansieht, in mangelhaft ernährten Thieren den eigentlichen Boden für ihre Entwicklung und Verbreitung finden. Es ist schon recht, dass man die Eier mikroskopisch untersucht, und diejenigen von der Zucht ausschliesst, unter denen sich solche befinden, welche die Anzeichen der Krankheit bereits an sich tragen; allein der Grund des Uebels wird damit nicht entdeckt, auf dessen Kenntniss zuletzt Alles ankommt. Wenn der Seidenbau in Deutschland eben so erheblich wie in Frankreich oder Italien wäre, so würden unsere agriculturchemischen Versuchsstationen längst sich dieses Gegenstandes bemächtigt haben; wir würden zuverlässige Witterungsbeobachtungen und jedes Jahr ganze Reihen von Analysen der zur Fütterung dienenden Blätter in den verschiedenen Stadien ihrer Entwicklung und eine Menge von Versuchen über den Einfluss der Phosphate, der Kalisalze, des Kalkes etc. auf die Qualität derselben haben und um einen guten Schritt der Erkenntniss der Ursache der Seidenraupen-Krankheit näher sein. Von allem dem ist in Frankreich und Italien nicht das Allergeringste geschehen; man ist über das Mikroskop nicht hinaus gekommen. Wenn man im Auge behält, dass der Seidenwurm das Material zur Bildung der Seide von den Maulbeerblättern empfangen muss, so versteht man leicht den Unterschied und Einfluss von stickstoffreichem und stickstoffarmem Futter auf die körperliche Beschaffenheit des Thieres. Wenn eine gegebene Menge Blätter in China, Japan und Turkestan, z. B. 1000 Grm., worin 200 bis 250 Grm. stickstoffhaltige Bestandtheile, für die volle Entwicklung einer gewissen Anzahl, sagen wir 100 Würmer nothwendig sind, so wird eine gleiche Anzahl von Raupen in Alais oder Tortona in 1000 Grm. der dortigen Blätter ein ganzes Drittel stickstoffhaltiger Bestandtheile weniger empfangen, und es ist ganz unmöglich, zu glauben, dass unter diesen ungleichen Fütterungsverhältnissen die Entwicklung der angenommenen 100 Thiere einen gleichen Verlauf haben könne; in der Grösse und Stärke der Thiere und in der Menge ihres Gespinnstes muss sich zu Gunsten der besser ernährten Thiere ein Unterschied zeigen. Samen von gesunden und kräftigen Eltern werden gesunde Würmer liefern, welche auch mit dem stickstoffarmen Futter ernährt Seide erzeugen, obwohl sie nicht zu der gleichen Entwicklung wie besser ernährte Thiere kommen. Man darf sich nur denken, dass, wenn in ihrem Körper ein zum Einspinnen ungenügender Vorrath des Materials angehäuft ist, dann andere ihrer

wendet werden müssen, um den vorhandenen Mangel zu ergänzen. Ein solcher Eingriff in den Organismus wird natürlich den schädlichsten Einfluss auf die Fortpflanzung und ihre Produkte äussern müssen. Die Eier solcher Thiere können nicht dieselbe Beschaffenheit haben, wie die von ausreichend ernährten kräftigen Thieren. Die Erfahrung lehrt, dass die von chinesischen und japanesischen Eiern unmittelbar gezüchteten Raupen, mit mangelhaftem Futter ernährt, Seide liefern; die zweite Generation aber aus den importirten Eiern verfällt bei demselben Futter, wie man sagt, der Krankheit, in der Regel vor dem Einspinnen und häufig noch früher. Wenn nun äussere Ursachen die Krankheit erzeugten, so sollte man meinen, diese müssten, da ja alle übrigen Verhältnisse identisch sind, auf die aus importirten Eiern gezüchteten Thiere in der gleichen Weise einwirken, wie auf die aus europäischen Eiern erwachsenen; in der Regel aber werden nur die letzteren krank.

Das Schlimme ist, dass in den europäischen Ländern, in welchen der Seidenbau Gegenstand der Industrie ist, die Cultur des Maulbeerbaums, welcher die Nahrung, und die Zucht der Seidenraupe, welche die Seide liefert, nicht, wie in China und Japan, sich in einer und derselben Hand befinden. Der europäische Seidenraupen-Züchter kümmert sich nicht oder nur selten um die Qualität der Blätter; er sucht sie so wohlfeil als möglich zu bekommen, und der Besitzer der Bäume hat nicht das geringste Interesse, die Qualität der Blätter durch Düngung seiner Bäume zu verbessern, da die Anwendung der Mittel, welche nothwendig wären, um die seidebildenden Stoffe in den Blättern zu vermehren, ihm beträchtliche Ausgaben machen würde, ohne Aussicht auf Ersatz. Zur Erhaltung seiner Industrie wird es der Seidenzüchter doch zuletzt machen müssen, wie der Rübenzuckerfabrikant, der früher seine Rüben von den Bauern kaufte, und der sie jetzt selbst baut, um seines Zuckerertrages sicher zu sein. In neuerer Zeit scheint übrigens auch der Maulbeerbaum einer Krankheit zu verfallen, welche an manchen Orten der Seidenzucht ein Ende zu machen droht. Ich empfang von dieser Krankheit zuerst Nachricht durch Hrn. Baron Cresseri (Castel Pietro bei Trient), der mir hierüber Folgendes schreibt: „Seit einigen Jahren hat sich in unserer Landschaft eine Krankheit der Maulbeerbäume entwickelt, die immer mehr um sich greift; sobald der Baum davon ergriffen wird, stirbt er nicht allein ab, sondern er steckt auch die benachbarten Bäume an, und zwar so, dass in einem Felde die noch vorhandenen Bäume absterben, während überdies das Feld für dieselbe Species unfruchtbar wird. Die Krankheit befällt zuerst die Wurzeln, auf denen sich mit dem Mikroskope ein sehr feiner Pilz wahrnehmen lässt; sie begann in den südlichen Theilen des Landes und pflanzt sich jetzt nach Norden fort. Das Befallenwerden der Bäume von der Krankheit scheint unabhängig zu sein von Feuchtigkeit oder Trockenheit des Standortes. Wenn zwischen der Beschaffenheit der Maulbeerblätter, der Raupenkrankheit und der Krankheit der Maulbeerbäume eine Beziehung wirklich besteht, so scheint diese so ziemlich naturgesetzlich zu sein; erst stirbt der Wurm, der die Blätter frisst, und dann der Baum, der die Blätter geliefert hat.“

In Folge der Raupenkrankheit, welche seit über 10 Jahren die europäische Seidenraupenzucht so schwer geschädigt hat, bemühte man sich viel-

fach, andere Arten Seidenraupen einzuführen, und hat dabei der Eichen- spinner (*Bombyx Cynthia* oder Aylanthus-Raupe oder Yamamay)<sup>1)</sup> besondere Beachtung gefunden. Auch in Oesterreich ist die Zucht dieser Raupe in neuester Zeit aufgenommen worden und zwar mit sehr gutem Erfolg; sie wird bereits von gegen 100 Züchtern betrieben. Die niederösterreichische Handels- und Gewerbekammer, welche ebenfalls diesem Industriezweige ihre Aufmerksamkeit widmete und es auffällig fand, dass auf dem Londoner Markte noch niemals Yamamay-Seide vorgekommen ist, zog directe Erkundigungen aus Yokohama ein, die dahin lauten, dass seit 40 Jahren dieser Industriezweig in den Händen einer Gesellschaft sich befinde, die aber mit ihrer Produktion kaum eine kleine Fabrik zu versorgen in der Lage sei, und dass das gewonnene Produkt durchaus nicht für Seidenstoffe verwendet, sondern nur zur Erzeugung von Netzen und als Ersatz für Baumwolle gebraucht werden könne. Dem entgegen theilte Fr. Bujatti<sup>2)</sup> mit, dass Färbeversuche, welche durch M. Drechsler in Wien mit dieser Seide vorgenommen wurden, sehr glücklichen Erfolg gehabt hätten. Original-Yamay-Seide, die vor mehreren Jahren in Wien versuchsweise gefärbt wurde, ergab allerdings sehr ungünstige Resultate, woran vielleicht der Umstand Schuld haben mochte, dass den differirenden Eigenschaften dieser Seide im Vergleich zur gewöhnlichen beim Färben nicht Rechnung getragen wurde. Denn nicht nur, dass die Ernährung dieser beiden Rassen eine wesentlich verschiedene ist, so besteht auch in der Bildung des Fadens beim Spinnen ein grosser Unterschied. Der einzelne Spinnfaden der gewöhnlichen Seidenraupe ist untheilbar und gleicht, unter dem Mikroskop gesehen, einem durchsichtigen Glasstäbchen; der Spinnfaden des Eichenspinners oder Yamamay besteht aus etwa 300 parallel laufenden, durch ebenso viele Oeffnungen gepressten, sehr schwer theilbaren, einzelnen Spinnfäden. Ungeachtet dieser Verschiedenheit lässt sich Yamamay ebenso leicht wie gewöhnliche Seide purgiren, d. h. durchkochen, in Seifenwasser vom Klebstoff befreien; nur kann aus den bisher vorgenommenen kleinen Versuchen der Procentsatz des Verlustes mit Sicherheit nicht bestimmt werden. Auffällig aber hat sich schon jetzt bei einigen Farbenüancen herausgestellt, dass Yamamay viel schwieriger als gewöhnliche Seide Farbe zieht; doch ist zu hoffen, dass entsprechende Mordants und geeignete Behandlung auch diese Schwierigkeit besiegen werden. Der norddeutsche Geschäftsträger in Yokohama (Japan) hat dem preussischen Handelsministerium kürzlich einen Bericht über die Bearbeitung der Yamamayseide übersendet, wonach diese Seide in Japan nie zur Anfertigung ganzer Stücke, sondern stets nur mit anderer Seide und Baumwolle gemischt zur Hervorbringung gewisser Effecte benutzt wird. Sie eigne sich hierzu hauptsächlich deswegen, weil sie mehr Glanz als die gewöhnliche Seide habe und auch weniger leicht Farbe annehme, was beim Färben im Stück hellere Muster erzeuge. Hierzu bemerkt H. Grothe, dass entgegen den Angaben dieses

1) Jahresbericht 1855 p. 288; 1856 p. 295; 1858 p. 445; 1861 p. 518; 1867 p. 565; 1868 p. 618; 1869 p. 551.

2) Deutsche Industriezeit. 1871 Nr. 11; Polyt. Centralbl. 1871 p. 720.

Berichtes die Yamamayseide weniger glanzreich sei als die gewöhnliche, dagegen mehr Festigkeit besitze. Die angegebene Schwerfärbbarkeit erkläre sich daraus, dass die Seide vor dem Verspinnen in Japan nicht degummt werde; nach Versuchen, die in Frankreich angestellt wurden, besitze dieselbe gleichen Grad der Färbbarkeit wie gewöhnliche Seide.

Champion<sup>1)</sup> untersuchte die Produkte, die durch die Einwirkung von Kali auf Seide (und Wolle) sich bilden. Die hierbei entstehenden Säuren nennt er Sericinsäure und Lanugansäure.

Zur Unterscheidung von Seide in gemischten Geweben wendet John Spiller<sup>2)</sup> mit gutem Erfolge concentrirte Salzsäure an, welche Seide sofort vollständig löst, ohne Wolle, Baumwolle, Leinen, Jute u. s. w. merklich anzugreifen. Starke Schwefelsäure wirkt ebenfalls sehr lösend auf Seide, aber auch weit zerstörender auf Baumwolle, als die Salzsäure thut. Bei appretirten Geweben entfernt man vor dem Behandeln mit Salzsäure die Appretur, indem man die Stoffe einige Minuten lang in kochendes Wasser eintaucht. Nach der Behandlung mit Salzsäure wird das gemischte Gewebe, welches meist farblos sein wird, gewaschen und zunächst auf Wolle geprüft, wozu keine Prüfungsmethode besser geeignet ist, als die von J. J. Pohl in Wien empfohlene Pikrinsäure. Eine warme wässrige Pikrinsäurelösung färbt Wolle sofort tiefgelb, ohne im geringsten auf Baumwolle, Leinen, Jute oder Chinahanf einzuwirken. Nach dem Eintauchen in die Lösung ringt man aus und wäscht gut mit Wasser, um die anhängende Flüssigkeit zu entfernen. Die vorhergehende Behandlung mit Salzsäure hat dabei durchaus keinen störenden Einfluss. Zur Nachweisung anderer Faserstoffe neben Seide und Wolle hält Spiller die Berücksichtigung der Strukturverhältnisse, namentlich die mikroskopische Untersuchung, für das Zuverlässigste.

Emil Kopp<sup>3)</sup> beschreibt kritisch die Methoden der Erkennung, Unterscheidung und Trennung der verschiedenen Gespinnstfasern vegetabilischen und animalischen Ursprungs.

#### *Literatur.*

- 1) Haberlandt, Prof. Fr., und Dr. E. Verson, Studien über die Körperchen des *Cornalia* an der k. k. Seidenbau-Versuchsstation im Jahre 1869. Mit 1 lithogr. Tafel. Wien 1870. Gerold's Sohn.

Die Körperchenkrankheit der Seidenraupen (vergl. Jahresbericht 1855 p. 291; 1856 p. 298; 1868 p. 621) ist eine für die Seidenbaudistrikte so grosse Calamität, dass jeder Versuch, die Erscheinung aufzuklären und Mittel zu ihrer Abhülfe zu gewähren, mit Dank begrüsst werden muss. Die Verfasser machten ihre Studien an der k. k. Seidenbau-Versuchsstation im J. 1869. Leider sind die Resultate nicht

- 
- 1) Champion, Compt. rend. LXXII p. 322; Chem. Centralbl. 1871 p. 515.
  - 2) John Spiller, Deutsche Industriezeit. 1870 p. 430; Chem. Centralbl. 1871 p. 95.
  - 3) Emil Kopp, Monit. scientif. 1871 p. 476.

abschliessend, aber mit so viel Umsicht und ohne Vorurtheile gezogen, dass die ganze Arbeit sehr vortheilhaft gegen die, hier einer scharfen Kritik unterworfenen Beobachtungen Hallier's absticht. Dass die Körperchen pflanzliche Gebilde sind, geben Verfasser an, aber sie weisen mit Recht die Combinationen zurück, welche Hallier hier wie bei andern seiner sogenannten Pilzinfektionen gesehen haben will. Erscheint auch das Desinfektionsverfahren der Verfasser etwas bedenklich, so ist es doch rationeller, als es die längst von praktischen Seidenzüchtern überholten Rathschläge Hallier's sind.

### Baumwolle.

Trotz der grossen Literatur über Baumwolle und der vielen Angaben über die Eigenschaften des Baumwollenhaares sind unsere Kenntnisse der morphologischen und chemischen Eigenschaften dieses wichtigsten aller industriellen Spinnstoffe doch noch sehr mangelhafte. Die folgenden Angaben J. Wiesner's<sup>1)</sup> über die Baumwolle dürften um so werthvoller sein, als derselbe bei seinen Untersuchungen nicht auf die Baumwollsorten des Handels angewiesen war, sondern mit in botanischer Beziehung bestimmten Wollen zu arbeiten in der Lage war. Diese Mittheilungen betreffen

- a) Form und Grösse der Baumwollhaare,
- β) die Ausbildung der Cuticula der Baumwollhaare und das Verhalten der Baumwollsorten gegen Kupferoxydammoniak,
- γ) die im Baumwollhaar vorkommenden Farbstoffe.

α) Form und Grösse der Baumwollhaare. Es ist hinlänglich bekannt, dass die Haare der Baumwolle, trotz ihrer bedeutenden Länge, einzelne Zellen repräsentiren. Jedes Haar besteht aus einer stets deutlichen, im Mikroskop doppelt contourirt erscheinenden, ihrer Dicke nach immer messbaren Wand, und einem mehr oder minder breiten continuirlichen Hohlraum. Die Form der Baumwollhaare ist nach der allgemein verbreiteten Angabe kegelförmig und mehr oder minder abgeplattet. Nach ganz genauer Prüfung der Faser könnte Wiesner diese Angabe nicht bestätigen. Er findet nämlich, dass der grösste Durchmesser der Zelle nicht wie es die Kegelform fordert, mit der Basis des Haares, sondern mit einem andern Querschnitt desselben zusammenfällt, wie die nachfolgenden Zahlen lehren:

1) *Gossypium conglomeratum*.

Länge des Haares = 3 Millim.

Spitze 0

0,0168 Millim.

0,0210 "

0,0210 "

0,0216 "

0,0332 "

0,0420 "

0,0252 "

Basis 0,0168 "

2) *Gossypium conglomeratum*.

Länge des Haares = 25 Millim.

Spitze 0

0,0049 Millim.

0,0126 "

0,0252 "

0,0252 "

0,0210 "

0,0210 "

0,0168 "

Basis 0,0126 "

1) Aus einer längern Abhandlung: „Beiträge zur näheren Kenntniss der Baumwolle und einiger anderer technisch verwendeter Samenhaare“, welche J. Wiesner in Wien in der Zeitschrift: „Der Welthandel. Illustrierte Monatshefte für Handel und Industrie, Länder- und Völkerkunde“ (Stuttgart, J. u. L. Maier) veröffentlichte. Daraus in Deutsche Industriezeit. 1871 p. 273.

3) *Gossypium conglomeratum*.

Länge des Haares = 35 Millim.

Spitze 0
0,0084 Millim.
0,0084 "
0,0084 "
0,0126 "
0,0210 "
0,0168 "
0,0168 "
Basis 0,0161 "

5) *Gossypium flavidum*.

Länge des Haares = 20 Millim.

Spitze 0
0,0126 Millim.
0,0168 "
0,0298 "
0,0290 "
0,0252 "
0,0298 "
Basis 0,0210 "

7) *Gossypium arboreum*.

Länge des Haares = 25 Millim.

Spitze 0
0,0084 Millim.
0,0210 "
0,0294 "
0,0252 "
0,0294 "
0,0252 "
Basis 0,0170 "

4) *Gossypium flavidum*.

Länge des Haares = 18 Millim.

Spitze 0
0,0084 Millim.
0,0210 "
0,0232 "
0,0378 "
0,0378 "
0,0332 "
0,0294 "
Basis 0,0294 "

6) *Gossypium flavidum*.

Länge des Haares = 35 Millim.

Spitze 0
0,0042 Millim.
0,0084 "
0,0213 "
0,0252 "
0,0259 "
Basis 0,0210 "

8) *Gossypium acuminatum*.

Länge des Haares = 28 Millim.

Spitze 0
0,0042 Millim.
0,0216 "
0,0168 "
0,0294 "
0,0170 "
0,0211 "
Basis 0,0210 "

9) *Gossypium herbaceum*.

Länge des Haares = 25 Millim.

Spitze 0
0,0042 Millim.
0,0058 "
0,0100 "
0,0168 "
0,0210 "
0,0169 "
0,0210 "
Basis 0,0168 "

Aus diesen und zahlreichen anderen Beobachtungen ergibt sich, dass der Hauptumriss der Baumwollzelle keineswegs regelmässig ist, sondern nach dem untern Ende hin eine beträchtliche Verjüngung der Faser sich bemerkbar macht. Ein weiteres Abweichen des Baumwollhaares von der Kegelform zeigt sich an manchen Sorten an der Form der Spitze. Bei vielen Haaren von *Gossypium conglomeratum* hat Verf. sie beinahe spatelförmig, bei *G. barbadense* häufig abgerundet bis kolbig, bei *G. arboreum* oft plötzlich verschmälert gefunden. Bemerkenswerth ist ferner der Umstand, dass die Baumwollzelle manchmal lange Strecken hindurch genau cylindrisch ist und ein so kleines Lumen besitzt, dass man das Bild der Bastzelle des Flachses vor sich

zu haben glaubt. Bei *Gossypium conglomeratum* tritt dieser Fall beinahe typisch auf. Das obere Ende ist, abgesehen von der eigenthümlich geformten Spitze, einige Millimeter lang cylindrisch und stark verdickt. Es kann dieses morphologische Verhältniss bei manchen Untersuchungen zu einer Verwechselung der Baumwollzelle mit der Flachsbastzelle Veranlassung geben. Man wird sich dann vor Irrthümern bewahren können durch Betrachtung der Faser in ihrem ganzen Verlauf. Denn nie ist die Baumwollzelle ihrer ganzen Länge nach cylindrisch; vielmehr ist die stielrunde Form nur auf kurze Strecken beschränkt. Aber auch das Studium der Oberfläche und das Verhalten gegen Kupferoxydammoniak gestatten jeden Zweifel über die Natur solcher Fasern zu beseitigen.

Als ein wichtiges Kennzeichen der Baumwollhaare wird deren korkzieherartige Drehung bezeichnet. Es dürfte wol, mit Ausnahme der später zu betrachtenden kleinen Baumwollhaare, welche Verf. für diese Betrachtung mit dem Namen der Grundwolle bezeichnet, keines existiren, das völlig gerade gestreckt ist. Wol aber kommen völlig gerade Strecken häufig, namentlich an den oberen Enden der Zellen vor. Sehr schön ist dies an der Wolle von *Gossypium conglomeratum* zu bemerken, wo die gerade gestreckten Stellen oft der halben Länge des Haares entsprechen. Auch am untern Ende dieser Haare fehlt oft die Drehung. Die Haare von *Gossypium flavidum* sind oben und unten gerade gestreckt. Am häufigsten ist der Fall, dass das obere und untere Ende eine kurze Strecke hindurch gerade ist, hierauf eine schwache und nach der Mitte des Haares zu eine starke Drehung sich bemerkbar macht (*Goss. herbaceum, arboreum, barbadense*). Bei *G. herbaceum* erscheint hin und wieder die Faser ihrer ganzen Länge nach gedreht.

Ueber die Länge und Breite der Fasern verschiedener Baumwollsorten finden sich zahlreiche Angaben in der Literatur vor. Doch verdienen des Verf.'s Bemerkungen über die Dimensionen der Baumwollhaare zur Feststellung des richtigen Sachverhaltes Beachtung. Was vorerst die Länge der Baumwollzellen anlangt, so scheinen die Zahlen sich bloss auf die Maximallänge der Haare der einzelnen Sorten zu beziehen. Wenigstens hat Verf. nirgends eine Angabe über die Längenschwankungen aufgefunden. Derselbe hat nun an allen von ihm untersuchten Baumwollsorten die Beobachtung gemacht, dass die Baumwollhaare, welche von jedem einzelnen Samen ausgehen, zwischen sehr weiten Grenzen schwanken, indem sowohl an den kurz- als langstapeligen Sorten stets auch Haare vorkommen, die nur einen bis wenige Millimeter messen. Die verschieden langen Haare sind in gesetzmässiger Weise an jedem Samen vertheilt. Es kommt nämlich an jedem Samen die Mehrzahl der langen Haare an dem breiten, die der kurzen am schmalen Samenrande vor, so dass jeder einzelne aus der Kapsel mit allen seinen Haaren herausgehobene Samen den Eindruck macht, als wäre er von einer eiförmig begrenzten Haarhülle umkleidet, innerhalb welcher der Same dem schmalen Ende der idealen Grenzfläche zugewendet liegt. Viele Sorten von Baumwollsorten zeigen eine feine, aus kleinen, etwa 0,5 bis 3 Millimeter bestehende Bekleidung, über welche sich erst die langer heben. Dieser feine Haarfilz möge mit dem Namen der Grundw



werden. Verf. hat keine Baumwollhaare gefunden, deren Samen völlig frei von Grundbaumwolle gewesen wäre. Die von ihm untersuchten Samen, welche von *Gossypium arboreum* und *flavidum* abstammten, waren gleichmässig, jene, welche von *G. conglomeratum* und *religiosum* herrührten, bloss an der Basis und Spitze mit dichter Grundwolle belegt. An den vom Verf. untersuchten Sorten von *G. herbaceum* war wol über die ganze Samenoberfläche die Anwesenheit einer Grundwolle nachweisbar; einen dichten Filz bildete sie bloss an den Enden der Samen. An allen untersuchten Baumwollsamensamen fand Verf., dass die Grundwolle am schmalen Samenende am längsten ist. Die Haare der Grundwolle zeigen im Ganzen denselben Bau wie die langen Haare. Selbst die Längen des grössten Querschnittes der Grundwollhaare stimmen mit jenem der gewöhnlichen Haare überein. Ueber die Färbung der Grundwolle folgen unten einige Beobachtungen.

Die bis jetzt gemachten Angaben über die Breite der Baumwollhaare können nach dem Verf. keinen Anspruch auf Genauigkeit machen, weil man auf die Schwankungen, welche im Verlauf jedes Baumwollhaares auftreten, nie Rücksicht nahm und nicht die Maxima der Querschnittdurchmesser der einzelnen Fasern, sondern einen beliebigen Querschnitt gemessen hat.

Verf. hat folgende Zahlen als Maxima des Querschnittes der Baumwollhaare beobachtet:

#### Baumwollhaar von

<i>Gossypium herbaceum</i>	0,0119—0,0220, meist nahezu 0,0189 Millim.		
„ <i>barbadense</i>	0,0192—0,0279	„	0,0252 „
„ <i>conglomeratum</i>	0,0170—0,0217	„	0,0255 „
„ <i>acuminatum</i>	0,0201—0,0299	„	0,0294 „
„ <i>arboreum</i>	0,0308—0,0378	„	0,0299 „
„ <i>religiosum</i>	0,0255—0,0400	„	0,0333 „
„ <i>flavidum</i>	0,0290—0,0420	„	0,0378 „

Wie sehr man bei Untersuchung der Baumwolle, z. B. um ihre Feinheit zu bestimmen, oder um sie von anderen Fasern zu unterscheiden, auf die Maxima der Querschnittsbreite Rücksicht nehmen muss, zeigt die folgende Zahlenreihe, welche die Breite eines vom *Gossypium arboreum* herrührenden, 24 Millim. langen Baumwollhaares, in gleichen Abständen gemessen, angibt. Die Zahlen haben nur einen vergleichsmässigen Werth, weil die zur Messung benützte Faser, um an jeder beliebigen Stelle eine Breitenmessung vornehmen zu können, vorerst mit verdünnter Salpetersäure gerade gerichtet wurde. Durch diese Säure wird die Wand der Zelle zur schwachen Quellung gebracht, wobei sich die Zellenbreite etwas vergrössert. Die Quellung geht aber an allen Stellen des Haares so gleichmässig vor sich, dass die an der unveränderten Faser angestellten Messungen, wie der Verf. durch vergleichende, an der unveränderten Faser angestellte Messungen constatiren konnte, ein klares Bild von den Zu- und Abnahmen der natürlichen Faserbreite entwerfen:

Spitze Millim. 0,0084, 0,0150, 0,0168, 0,0200, 0,0210, 0,0218, 0,0294, 0,0294, 0,0324, 0,0378, 0,0252, 0,0294, 0,0310, 0,0300, 0,0311, 0,0299, 0,0294, 0,0294, 0,0294, 0,0290, 0,0280, 0,0252 Basis.

Aehnliche Breitenschwankungen zeigt beinahe jede Baumwollfaser.

Das wichtigste Erkennungszeichen der Baumwolle ist jenes feine, den Haaren niemals fehlende, die Aussenfläche der Zelle bekleidende Häutchen, die Cuticula. An grösseren, besonders glanzlosen Baumwollsorten ist die Cuticula stark entwickelt, sie erscheint hier als feinkörniges, oder streifiges, oder astförmig gezeichnetes Häutchen. Die gitterförmige Zeichnung, von welcher Schacht<sup>1)</sup> spricht, und die Bolley abbildet, sollen sich wol auf die Cuticula beziehen. Verf. hat an der letztern nie eine gitterförmige Structur beobachtet. Die Cuticula ist nicht nur an den verschiedenen Sorten der Baumwolle sehr verschieden ausgebildet; selbst an den verschiedenen Stellen eines und desselben Haares ergeben sich hierin Unterschiede. Im Allgemeinen tritt die Cuticula mit desto ausgeprägter Structur hervor, je glanzloser und gröber die Baumwolle ist, und umgekehrt, so dass z. B. die schöne seidige Wolle von *Gossypium barbadense* dieses Häutchen oft nur schwer erkennen lässt. Die deutlichste Ausbildung der Cuticula hat Verf. an *Gossypium flavidum*, *religiosum*, *arboresum* und *herbaceum* beobachtet. Die Haare der beiden ersteren sind mit einer ästig gezeichneten, die von *G. arboresum* und *herbaceum* mit einer zart theils körnigen, theils spiralstreifigen Cuticula versehen. Die Baumwollhaare von *G. conglomeratum* sind grösstentheils mit einer zart spiralstreifigen, stellenweise auch körnigen oder (oberes Ende) völlig structurlosen Cuticula überdeckt. An den Haaren von *G. barbadense* fand Verf. das obere Ende etwa 0,5 bis 5 Millim. lang und das unterste Ende mit einer völlig glatten, die mittleren Partien theils mit einer zart streifigen, theils mit einer zart ästig gezeichneten Cuticula versehen.

β) Das Verhalten der Baumwollfaser gegen Kupferoxydammoniak. Nachdem von Schweitzer das Verhalten der Cellulose gegen Kupferoxydammoniak aufgefunden wurde, haben sich Cramer<sup>2)</sup> und später der Verf.<sup>3)</sup> mit den morphologischen Veränderungen beschäftigt, welche die Baumwollfaser erfährt, wenn sie mit diesem Reagens zusammengebracht wird. Die bezüglichlichen Angaben können nach des Verf.'s neuen, an den Samenhaaren verschiedener *Gossypium*-Arten angestellten Beobachtungen nicht mehr als allgemein geltend angesehen werden.

Die blasenförmige Auftreibung der Zelle bei Einwirkung von Kupferoxydammoniak ist nicht mehr als Unterschied von Baumwolle und anderen Fasern anzusehen, indem nicht nur Baumwollsorten existiren, welche diese Erscheinung nicht zeigen, sondern auch viele Bastzellen, selbst die des Leines, manchmal in den äussersten Partien der Zellwand eine solche Widerstandsfähigkeit gegen das Reagens zeigen, dass auch hier bei der Aufquellung

1) Schacht (Lehrbuch der Anatomie und Physiologie der Gewächse, I, p. 252 und: Die Prüfung der im Handel vorkommenden Gewebe, p. 24) giebt als Grenzwert für die Breite 0,0125 bis 0,0225 Millim. an. Bolley (Chemische Technologie der Spinnfasern p. 3) findet sie in den Zahlen 0,017 bis 0,050 Millim. Wiesner selbst hat früher denselben Fehler begangen und den Grenzwert für die Breite in den Zahlen 0,0119 und 0,0276 Millim. zu finden geglaubt (Technische Mikroskopie p. 99).

2) Jahresbericht 1859 p. 262.

3) J. Wiesner, Einleitung in die techn. Mikroskopie, Wien 1867 p. 63.

der inneren Zellrandpartien eine solche blasenförmige Auftreibung zu Stande kommt. Die Baumwollfaser unterscheidet sich von der Bastfaser bei der Behandlung mit Kupferoxydammoniak nicht durch die Form der quellenden Zellen, wol aber dadurch, dass nach längerer Einwirkung des (frischen) Reagens von der Baumwolle stets die äussere Hülle (Cuticula) zurückbleibt, was die Bastfasern nicht zeigen. Die Form der zurückbleibenden Cuticula kann eine sehr verschiedene sein. — Die Haare von *Gossypium arboreum*, *herbaceum* und *barbadense* verhalten sich gegen Kupferoxydammoniak so, wie es von Cramer und dem Verf. angegeben wurde. Die Cuticula wird nämlich theils fetzenförmig abgeworfen, theils ringförmig an einzelnen Stellen der blasenförmig quellenden Haare zusammengeschoben, oder aber sie nimmt bei der Quellung der Zellwände eine spiralige Gestalt an. Die Haare von *G. conglomeratum* lassen die Cuticula fast immer nur in Form eines zusammengefallenen Schlauches zurück. Nur hier und dort, namentlich an der Basis der Haare, wird die Faser blasig aufgetrieben; dann erscheint die aufgeworfene Cuticula an diesen Stellen ähnlich so gestaltet wie bei den drei früher genannten Baumwollarten. Die Samenhaare von *G. flavidum* und *religiosum* quellen im Kupferoxydammoniak nicht blasig auf. Nach völliger Lösung der Cellulose der Zellwand bleibt die Cuticula als zusammengefallener Sack zurück, an welchem weder Ring- noch Spiralstreifen zu beobachten sind. — Bemerkenswerth erscheint der Umstand, dass bei den Samenhaaren von *G. flavidum* die Innenhaut der Zelle als dicker, faltiger Sack zurückbleibt und gegen das Reagens den gleichen Widerstand wie die Cuticula zeigt.

γ) Ueber die Farbstoffe der Baumwolle giebt der Verf. gleichfalls eingehende Notizen, denen wir das Folgende entnehmen. Die sogenannte weisse Baumwolle, im Gegensatz zur intensiv gefärbten Nankingwolle, ist, wie die Erfahrung lehrt, fast niemals völlig reinweiss, sondern zeigt beinahe immer einen mehr oder minder deutlich ausgesprochenen Stich ins Gelbliche. Es wird auch von manchen Baumwollen (z. B. der Louisiana- oder Neuorleans-) behauptet, ihre Farbe ziehe in's Bläuliche. Verf. will diese Angabe nicht in Abrede stellen, obwol er nie eine solche Färbung beobachtete, trotzdem er reichhaltige Sammlungen von Baumwollsorten genau durchzusehen Gelegenheit hatte. Die oben genannte Grundwolle ist der vornehmliche Träger des gelben Farbstoffes. An Sorten, welche nur so wenig gelblich sind, dass sie auseinandergelockert völlig reinweiss erscheinen, ist häufig die Grundwolle ziemlich intensiv gelblich gefärbt. Nur die sehr weissen Sorten führen eine dem freien Auge weiss erscheinende Grundwolle. Durch die mikroskopische Untersuchung lässt sich constatiren, dass selbst in diesen Grundwollen gelbliche Haare auftreten. Gelbe Farbstoffe sind mithin in den Haaren der Baumwollsammen weitaus häufiger als gewöhnlich angenommen wird. Es entsteht zunächst die Frage, ob die gelbe Färbung der gewöhnlichen, weiss erscheinenden Baumwollen und die Färbung der zugehörigen Grundwollen durch das helle Pigment hervorgerufen werde, welches auch die Nankingwolle (von *Gossypium religiosum* und *flavidum*) färbt. Verf. verneint nach den zahlreichen hierüber angestellten Beobachtungen diese Frage. Obwol nämlich die gelbe Färbung aller von ihm untersuchten Baumwollhaare ihren

Sitz in den Zellmembranen hat und stets denselben Eindruck macht, wenn sie auch in höchst verschiedenen Sättigungsgraden auftritt, so ist doch, nach dem chemischen Verhalten zu schliessen, der Farbstoff der Nankingwollen auffällig verschieden von den Pigmenten jener Grundwolle, welche die Samen von *Gossypium arboreum*, *barbadense* und *conglomeratum* überdeckt. Der Nankingfarbstoff ist in Wasser, Alkohol und Aether unlöslich, Säure und Alkalien machen ihn stärker hervortreten. Längere Einwirkung von Salpetersäure, selbst in der Kälte, zerstört das Pigment völlig. Der Farbstoff der Grundwolle von *G. arboreum*, *barbadense* und *conglomeratum* wird hingegen durch Säuren rosenroth, durch Alkalien grün gefärbt. An den Samen zahlreicher italienischer Baumwollsorten hat der Verf. eine schöne smaragdgrüne Grundwolle beobachtet. Die grüne Farbe verwandelt sich auf Zusatz von Säuren sofort in Roth und kann durch Ammoniak wieder in Grün übergeführt werden. Es ist kein Zweifel, dass die grünen Haare an den genannten Samen durch denselben Farbstoff gefärbt werden, welcher die Grundwolle gelb färbt.

In einer in technologischer Hinsicht höchst werthvollen Arbeit brachte J. Wiesner<sup>1)</sup> die Ergebnisse seiner Studien über die indischen Gespinnstfasern. Kein Land der Erde stellt für die Industrie ein so grosses Contingent von Pflanzenfasern als Indien. Baumwolle und Jute stehen nur zu oberst; sie sind aber nicht die einzigen für den Welthandel bedeutungsvollen vegetabilischen Rohstoffe der Textilindustrie, welche aus Vorder- und Hinterindien und den umliegenden Inseln der europäischen Industrie zugeführt werden. Einiges darüber geben wir nachstehend wieder.

1. *Jute*<sup>2)</sup>. Die ungeheuren Massen von Jute, welche in Indien und in der europäischen Industrie verarbeitet werden, stammen von mehreren *Corchorus*-Arten, Pflanzen aus der Familie der Tiliaceen. Die Hauptmasse der Jute des Handels rührt von *Corchorus capsularis* in cultivirtem Zustand her. Aber auch *C. olitorius* als Kulturpflanze liefert grosse Mengen dieses Spinnstoffes für den Handel. Nur sehr unerheblich ist die Menge der Jute, welche von wildwachsenden *Corchorus*-arten (*C. capsularis* und *olitorius*) und von cultivirten *C. decemangulatus* und *fuscus* gewonnen wird. Die Jute hat in der Regel eine sehr beträchtliche Länge, bis 3,5 M., und starken Glanz, wodurch sie sich von den meisten Varietäten des Hanfes und Flachses unterscheidet. Doch giebt es einzelne Varietäten der Jute, welche blos eine Länge von 1,5 M. erreichen. Da zudem auch sehr lange Hanf- und Flachsvarietäten existiren, auch solche vorkommen, z. B. einige italienische Hanfe, welchen ein starker Glanz eigen ist, so ist leicht einzusehen, dass durch Länge und Glanz selbst nicht einmal an der Rohwaare, geschweige in Garn und Gewebe eine sichere Unterscheidung der Jute von den beiden anderen Fasern gelingen kann. Ein besseres Kennzeichen liefert die Einwirkung von schwefelsaurem Anilin, welches die Jute intensiv goldgelb, die Flachsfaser beinahe gar nicht,

1) J. Wiesner, Der Welthandel, Stuttgart 1871 daraus in Deutsche Industriezeit. 1871 p. 303 u. 312.

2) Jahresbericht 1869 p. 536 u. 542.

Wagner, Jahresber. XVII.

die Hanffaser nur schwach gelblich färbt. Aber diese Reaction ist nur so lange zuverlässig, als keine vierte Faser in Betracht kommt, da noch zahlreiche andere indische Pflanzenfasern existiren, welche durch schwefelsaure Anilin ebenso intensiv gefärbt werden. Die Farbe der Jute ist sehr verschieden; sie schwankt von weiss bis zu tiefbraun. Frische Jute ist stets nur wenig gefärbt. Durch längere Einwirkung der Luft, namentlich nach oftmaliger Durchfeuchtung, wird sie dunkel. Manche Varietäten dunkeln sehr rasch, andere behalten viel länger eine schwach gelbliche Farbe. Weiss Jute enthält nur 6 Proc. Wasser. Der Wassergehalt steigt bei dieser Sorte der Faser in einem mit Wasserdampf völlig gesättigten Raum bei mittlerer Temperatur bis auf 26,3 Proc. Stark bräunlich gewordene Jute enthielt lufttrocken über 7,11 und im Maximum der Sättigung 24,01 Proc. Wasser. Die Aschenmenge beträgt 0,9 bis 1,74 Proc. Alle Sorten Jute, sowohl die von *Corchorus capsularis* als jene von *C. olitorius*, werden durch Jodlösung (die Jodlösung, welche zu den Versuchen verwendet wurde, war eine weingeistig und enthielt 0,16 Proc. Jod) goldgelb, auf Zusatz von Schwefelsäure dunkel und nur an den äussersten Faserenden etwas blaugrün gefärbt. Nach Vorbehandlung mit verdünnter Chromsäure, der etwas Schwefelsäure zugesetzt wurde, nimmt die Jute eine blaue Farbe an. Es zeigten dies auch alle jene im Nachfolgenden beschriebenen Fasern, welche direct durch Jod und Schwefelsäure nicht blau, sondern blos gelb oder braun gefärbt wurden. Kupferoxydammoniak färbt die Faser nur schwach bläulich und bringt die Zellen nur zu schwacher Quellung. Es wurde das durch Einwirkung von wässriger Ammoniak auf Kupferspäne gewonnene Kupferoxydammoniak bei den Versuchen nur so lange verwendet, als es rasch zerstörend auf Baumwolle wirkte. Nach der Auswaschung mit Chromsäure löst sich die Zelle im Reagens vollständig. Auch alle übrigen im Nachstehenden beschriebenen Bastfasern, welche direct durch das genannte Reagens nicht gelöst werden, lösen sich nach Vorbehandlung in Chromsäure vollständig und leicht auf. Die Bastbündel beider *Corchorus*-Arten sind in radialer Richtung abgeplattet. Der Querschnitt des Bündels von *C. capsularis* ist etwas unregelmässiger als bei *C. olitorius*. Die Breite der Bündel, wie sie erscheint, wenn die unveränderte Faser ihrer Länge nach ausgebreitet wird, beträgt in der Regel 0,0345 bis 0,1370, meist etwa 0,08 Mm. Seltener steigt die Faserbreite, namentlich an den unteren Enden, weit über die angegebenen Grenzen. Ebenso kommt es nur selten vor, dass die Faserbündel bis auf die einzelnen Bastfaden zerlegt erscheinen. Die Bastbündel der *Corchorus*-Arten setzen sich blos aus Bastzellen zusammen; ein Bastparenchym (gefächerte Bastzellen) hat Verf. darin nicht aufgefunden. Wellenförmige Conturen einzelner Baststellen oder Bastbündel finden sich an der Jutefaser hin und wieder vor. Durch Chromsäure oder durch Erwärmen in Kalilauge kann man die Bastbündel beider Jutepflanzen in ihre Elementarbestandtheile zerlegen. Die aus dem gegenseitigen Verbande tretenden Bastzellen lassen sich dann leicht messen; ihre Länge steigt bis zu 4,1 Mm. In Betreff der Länge fand Verf. keinen Unterschied zwischen den Bastzellen von *C. olitorius* und *C. capsularis*. Hingegen ergeben bemerkenswerthe Unterschiede in den Querdurchschnittsmessern. ■

haben nämlich die Bastzellen von *C. capsularis* eine maximale Breite von 0,01 bis 0,021, meist von 0,016, die von *C. olitorius* eine grösste Breite von 0,016 bis 0,082, meist von 0,020 Mm. Man hat bis jetzt bei der Messung von Fasern nicht darauf geachtet, die grössten Breiten jeder einzelnen Zelle zu messen, sondern begnügte sich damit, irgend einen beliebigen Querdurchschnittsmesser zu messen. Man erhielt dadurch ganz werthlose Zahlen. So kommt es, dass die unteren Grenzen der Dicken überall als zu klein sich herausstellen. Die Enden der Bastzelle von *C. capsularis* und *C. olitorius* ergeben merkliche Unterschiede. Die Form beider ist allerdings die gleiche, nämlich langausgezogen kegelförmig; aber erstere sind meist schwach, letztere stark verdickt. Es ergeben sich mithin bedeutende Unterschiede zwischen dem Baste von *C. capsularis* und jenem von *C. olitorius*, was früher bestritten wurde. Sehr eigenthümlich ist die Verdickung der Zellwand bei den Bastzellen der Jute. Auf dem Querschnitte zeigen sich die verschiedensten Grössen in den Hohlräumen der Zelle. An mancher Zelle erscheint der Hohlraum nur punktförmig, an der andern so gross, dass man eine dünnwandige Zelle vor sich zu haben glaubt. Betrachtet man nun irgend eine beliebige, der Länge nach im Gesichtsfeld des Mikroskop liegende Bastzelle, so erkennt man sofort, dass die Verdickung der Zellwand im Längenverlauf eine äusserst variable ist, so dass die Zelle stellenweise dünn, stellenweise so stark wie eine Leinenbastzelle verdickt erscheint, so zwar, dass ein höchst merkwürdiger Nichtparallelismus des äusseren und inneren Contours der Zelle zu Stande kommt. Diese morphologische Eigenthümlichkeit genügt, um die Jute von vielen anderen Fasern, z. B. Flachs, Hanf, Baumwolle, Manillahanf, neuseeländischem Flachs etc. unterscheiden zu können. Es zeigen aber auch die Bastzellen einiger anderer Pflanzen ein ähnliches Verhalten, und kann mithin dieses Formverhältniss allein noch nicht berechtigen, auf Jute zu schliessen. Die Rohfaser, welche im europäischen Handel als Jute bezeichnet wird, stammt nicht immer von *Corchorus*-Arten ab; es werden, wie Verf. gefunden hat, auch die Bastfasern mehrerer anderer indischer Gewächse der Jute substituiert, so der Bast zweier wildwachsenden Malvaceen (*Abelmoschus tetraphyllos* und *Urena sinuata*). Ein einfaches Erkennungsmittel für diese Fasern wurde in ihrer Asche gefunden. Die Asche der *Corchorus*-Fasern ist nämlich völlig krystallfrei, während in der Asche der genannten Malvaceenfasern stets Krystalle auftreten, wie Verf. sie ähnlich in der Asche aller von ihm untersuchten Malvaceenbaste (selbst bei *Gossypium*-Arten) aufgefunden hat.

2. *Sunn* <sup>1)</sup>. Dieser Gespinnstoff besteht aus Bastbündelfragmenten der in Indien wildwachsenden und daselbst auch als Gespinnstpflanze cultivirten *Crotalaria juncea*, einer zu den *Papilionaceen* gehörigen Pflanze. Unter Anderm hat man diese Faser *Brown hemp* genannt. Gewöhnlich wird aber dieser Name auf die Bastfaser von *Hibiscus cannabinus* (brauner Flachs von Bombay) angewendet. Die letztgenannte Faser wurde schon oft als *Sunn* angesprochen. Die Proben des im englischen Handel vorkommenden *Sunn*

1) Ueber *Sunn* und ähnl. Gespinnstfasern vgl. die Arbeit v. J. F. Watson, Jahresbericht 1861 p. 511—515.

erwiesen sich als *Crotalaria*bast. In Indien wurden auch noch andere *Crotalaria*-Arten zur Fasergewinnung benutzt; im Folgenden ist aber blos von der Bastfaser der erst erwähnten Art die Rede. Der Sunn besteht aus verschiedenen feinen, etwas durcheinander gewirrten Fasern, die diesem Spinnstoffe ein wergartiges Aussehen geben. Die einzelnen Fasern erreichen eine Länge bis zu 0,5 M. Die meisten Fasern (Bastbündelfragmente) sind sehr stark abgeplattet, bandförmig; ihre Breite schwankt zwischen 0,02 bis 0,352 Mm. Höchst merkwürdig ist das Verhalten dieser Faser gegen Wasserdampf. Im lufttrockenen Zustand führt sie bei mittlerer Temperatur blos 5,31 Proc. Wasser. In mit Wasserdampf vollkommen gesättigtem Raum steigt der Wassergehalt blos bis 10,87 Proc. Es ist dies gewiss höchst auffallend, da alle anderen vom Verf. bis jetzt untersuchten Bastfasern viel höhere Zahlen ergaben; sie führten lufttrocken 7 bis 9 und mit Wasserdampf gesättigt 16 bis 22 Proc. Wasser. Die Farbe des Sunn ist blassgelblich und ziemlich stark glänzend. Trotz dieser gelblichen Färbung ist die Faser doch sehr wenig verholzt, denn schwefelsaures Anilin färbt den Sunn nur ganz schwach gelblich, etwa wie Hanf; Jod färbt gelb und nach Zusatz von Schwefelsäure kupferroth; Kupferoxydammoniak färbt direct, ohne alle Vorbehandlung mit Chromsäure oder Alkalien, die Faser blau, bringt sie zur Quellung und schliesslich zur Lösung. Die zur Längenmessung der Zellen nöthige Isolirung der Gewebelemente gelingt leicht sowohl durch Chromsäure als auch durch Natronlauge. Da aber die durch das erstere Reagens aus dem Verbande gebrachten Elementarorgane bei der Behandlung leicht reissen, und nur auf eine ganz eigenthümliche Weise ihren Zusammenhang verlieren, so ist die Anwendung von Natronlauge vorzuziehen. Die Länge der Bastzellen schwankt zwischen 0,5 bis 6,9 Mm.; fast immer jedoch liegen die Längen zwischen 4,5 bis 6,9 Mm. Die Maxima der Breiten dieser Zellen sind auffallend gross; sie schwanken zwischen 0,02 bis 0,042 Mm. Es zählen mithin die genannten Zellen zu den breitesten Bastzellen, die man bis jetzt kennt. Bemerkenswerth sind die Gestalten, welche die Enden der Zellen aufweisen. Die Enden sind nämlich stets stumpf und selbst bei deutlich konischem Verlauf der Zelle am Ende halbkugelförmig abgerundet. Die Enden sind meist stark verdickt, was man von dem übrigen Zellkörper nicht sagen kann, da dessen Wanddicken fast stets nur  $\frac{1}{9}$  bis  $\frac{1}{3}$  des zugehörigen Querschnittsdurchmessers der Zelle betragen. Während die Schichtung der Membran dieser Zellen durch Chromsäure sehr deutlich hervortritt, erscheint nach dem Kochen in Natronlauge eine deutliche spirale Streifung. Durch Quetschung ist die Streifung nicht, wohl aber durch kaltes Kupferoxydammoniak zu erzielen. Merkwürdig ist das Verhalten der mit Chromsäure durch längere Zeit behandelten Bastzelle. Führt man über sie mit der Nadel hin, so schieben sich die äusseren Verdickungsschichten in mehr oder minder grossen, mehr oder minder deutlich erhaltenen Blättern oder Kegelmänteln ab. — Die Asche ist völlig krystallfrei.

3. *Thespesia lampas*. Diese Malvenart wird im Bezirk Concan (Hindostan), wo sie in grossen Massen wild wächst, zur Fasergewinnung benutzt. Die Baststreifen, welche sich von den Stämmen ablösen lassen, haben eine

Länge von 1 bis 1,8 M. und eine Breite von 5 bis 30 Mm. Die ganzen Baststücke zeigen eine grosse Festigkeit und werden als solche wie Bast verwendet. Feine Fasern von 50 bis 120 Mm. Länge lassen sich leicht vom Bast ablösen. Solche Fasern geben ein dem Sunn gleiches Spinnmaterial. Die vom untersten Stammtheil herrührenden Bastpartien sind bräunlich gefärbt. Sonst ist der Bast weiss, mit einem Stich in's Gelbliche. Die innere Partie des Bastes, welche an der Pflanze dem Holzkörper zugewendet war, ist feinfaseriger und glänzender als die äussere und beinahe rein weiss. Die äusseren Bastpartien setzen sich aus netzförmig verbundenen Bastbündeln zusammen, welche von Hohlräumen durchbrochen sind, an deren Stelle am Stamm die Bastmarkstrahlen lagen. Die Bastbündel haben eine mittlere Breite von 0,3 Mm. Jodlösung färbt die Faser goldgelb. Auf Zusatz von Schwefelsäure wird die Farbe etwas dunkler. Kupferoxydammoniak färbt die Zellen schwach bläulich und bringt eine schwache Aufquellung hervor. Schwefelsaures Anilin färbt die Faser intensiv goldgelb. Die lufttrockene Faser führt 10,83 Proc. Wasser. In mit Wasserdampf gesättigtem Raum nimmt die völlig trocken gedachte Substanz bei mittlerer Temperatur 18,19 Proc. Wasser auf. Die trockene Faser liefert 0,70 bis 0,89 Proc. Asche. Der Bast setzt sich aus Bündeln zusammen, welche von scharf zugespitzten Hohlräumen (Markstrahlräume) durchsetzt sind. Die Bastbündel bestehen blos aus Bastzellen, die Markstrahlzellen sind beinahe gänzlich zerstört. Die Bastzellen, welche die Markstrahlräume begrenzen, sind wellig contourirt. Die Länge einer Welle entspricht der Länge einer Markstrahlzelle und beträgt 0,016 bis 0,056, meist 0,046 Mm. Diese Wellenformen sind an jeder Faser, die man vom Bast abtrennt, unschwer nachzuweisen. Die Bastzellen lassen sich durch Chromsäure leicht aus dem Verband bringen, und kann dann ihre Länge leicht ermittelt werden. Sie schwankt zwischen 0,92 bis 4,7 Mm. Im Allgemeinen sind die Bastzellen der inneren Bastlagen kürzer als die äusseren. Der grösste Querdurchmesser der Bastzellen beträgt 0,012 bis 0,21, meist 0,016 Mm. Die Dickenzunahme der Zelle erfolgt von den Enden der Zelle gegen die Mitte hin ziemlich regelmässig. Kleine Unregelmässigkeiten kommen indessen fast an jeder Zelle vor. Die Enden der Bastzellen sind sehr langgestreckt konisch und haben meist eine etwas abgerundete Spitze. Der Querschnitt der Bastzellen ist polygonal, 4- bis 6seitig. — Die Verdickung der Bastzellen ist meist eine so starke, dass der Hohlraum der Zelle auf eine dunkle Linie reducirt ist. Nicht selten ist die Wanddicke so mächtig, dass gar kein Hohlraum vorhanden zu sein scheint; in diesem Falle tritt das Zell-Lumen erst nach Einwirkung von Chromsäure hervor. In den Markstrahlzellen finden sich Krystallgruppen vor. Wie schwer es hält, diese Krystallaggregate direct an der Faser aufzufinden, so leicht ist es, dieselben in der Asche nachzuweisen. Verbrennt man eine grössere Partie der Faser, so wird dieselbe zum grössten Theil zerstört; die Krystalle aber bleiben in morphologisch unverändertem Zustand zurück. Nicht nur in der Faser der *Thespesia Lampas*, sondern noch in mehreren anderen der nachfolgenden Fasern hat Verf. in der Asche die Gegenwart von Krystallen nachgewiesen. Sie sind in allen diesen Fällen so constant in ihrer Form, ja sogar in der Grösse, sie



sind so constante Begleiter der betreffenden Fasern, dass sie sehr wichtige Anhaltspunkte zur Erkennung der Faser darbieten. Alle von dem Verf. in den Fasern aufgefundenen Krystalle lassen sich, so gering ihre Menge in der Faser selbst ist, stets leicht in der Asche nachweisen. Sie bestehen sämtlich aus oxalsaurem Kalk und verwandeln sich beim Verbrennen in Kalk, ohne ihre Form zu verändern. Wohl aber sind an ihnen zahlreiche, überaus feine mit Luft erfüllte Risse zu bemerken, welche so dicht neben einander liegen, dass sie schwärzlich erscheinen, und sich erst beim längeren Liegen in Flüssigkeiten aufhellen.

4. *Abelmoschus tetraphyllos*. Die aus dem Baste dieser in den gebirgigen Theilen Hindostans gemeinen Pflanze abgeschiedene Faser hat eine Länge von 0,7 M. Ihre Farbe ist flachgelb, nur stellenweise hellbraun. Sie unterliegt, der Feuchtigkeit ausgesetzt, mehr als die Jute einer Bräunung, deshalb sind auch alle von den unteren Stammtheilen herrührenden Faserbündel braun. Die Güte der Faser leidet unter dieser Bräunung, indem nicht nur die Festigkeit mit der Zunahme der (durch Auftreten von Huminsubstanzen bedingten) Bräunung abnimmt, sondern sich auch die Hygroscopicität der Faser steigert. Durch ihre Feinfaserigkeit und Farbe nähert sich diese Faser sehr der Jute, ist aber geringer als diese, besonders wegen der raschen partiellen Verwandlung ihrer Zellwände in Huminsubstanzen. Unter der Jute des europäischen Handels hat der Verf. in einigen Proben diese Faser nachgewiesen. Durch Jodlösung wird die Faser goldgelb. Auf Zusatz von Schwefelsäure nimmt die Farbe an Intensität zu. Kupferoxydammoniak bläut die Faser und bringt sie zur starken Quellung. Schwefelsaures Anilin färbt die Faser intensiv goldgelb. Der Wassergehalt der luftgetrockneten Faser beträgt 6,8 bis 9,7 Proc. In mit Wasserdampf völlig gesättigtem Raum steigt der Wassergehalt bis auf 13,0 bis 22,7 Proc. Die niedersten Wassergehalte entsprechen den flachgelben, die höchsten den gebräunten Partien der Faser. Die Aschenmenge beträgt 1,05 Proc. Die Faser besteht aus einzelnen oder wenigen netzförmig verbundenen Bastbündeln, welche eine Dicke von 0,03 bis 0,07 Mm. aufweisen. Hohlräume, von zerstörten Bastmarkstrahlen herrührend, sind auch an dieser Faser leicht aufzufinden, doch sind diese Hohlräume nie so stark wellenförmig conturirt, wie bei *Thespesia Lampas*. — In der Asche sind die Krystalle von oxalsaurem Kalk leicht nachzuweisen. Die Asche führt aber auch noch Krystallgruppen, welche in der Form jenen von *Thespesia Lampas* gleichen. Auch diese Aggregate bestehen aus oxalsaurem Kalk und stammen aus Bastmarkstrahlen, welche hin und wieder in kleinen Resten der Faser anhaften.

5. *Sida retusa*. Der Bast dieser in ganz Indien gemeinen Malvenart bildet 0,8 bis 1 Meter lange, theils faserförmige, theils bandartige, bis 6 Millim. breite Stücke. Breitere Baststreifen sind von spaltenförmigen für das freie Auge eben noch erkennbaren Hohlräumen durchsetzt, welche von Bastmarkstrahlen, die bei der Abscheidung des Bastes zerstört wurden, herrühren. Stellenweise sind die Bastmarkstrahlen noch erhalten und ertheilen dem Baste ein kreibiges Aussehen. Die äussere Seite des Bastes stimmt völlig mit der innern überein. Die Farbe der Faser gleicht jener von friech

angeschnittenem Weissbuchenholz. Bast und Faser sind glanzlos. Die Festigkeit ist eine beträchtliche, indem Faserstücke, welche eine Breite von  $\frac{1}{3}$  Millim. haben, sich nur sehr schwer zerreißen lassen. Wie die Faser anderer Sida-Arten wird auch diese zur Verfertigung von Stricken und Tauen verwendet. Jodlösung färbt die Faser bräunlich und ruft ferner eine schwärzlich grüne Punktirung hervor. Diese Punkte entsprechen, wie das Mikroskop lehrt, den noch unverletzten Bastmarkstrahlen, deren Zellen reichlich Stärkekörner führen. Letztere werden durch Jodlösung blau, die umschliessenden Zellwände aber gelb, wodurch für das freie Auge Grün als Mischfarbe erscheint. Auf Zusatz von Schwefelsäure tritt das Grün noch deutlicher hervor. Durch Kupferoxydammoniak werden die Bastbündel anfangs grünlich, später unter beträchtlicher Quellung bläulich gefärbt. Die Markstrahlzellen färben sich sofort blau und quellen merklich auf. Mit schwefelsaurem Anilin behandelt, nimmt die Faser eine intensiv gelbe, stellenweise in's Zimmtbraune geneigte Färbung an. Lufttrocken führt die Faser 7,49, mit Wasserdampf gesättigt 17,11 Proc. Wasser. Die Aschenmenge beträgt 1,90 Proc. Der Bast und die Fasern bestehen aus Bastbündeln, welche eine Breite von 0,06 bis 0,29 und eine Dicke von 0,4 bis 0,10 Millim. aufweisen. Zwischen den Bastbündeln liegen Markstrahlen oder häufiger noch Markstrahlenräume. Der Umriss der Zellen ist ein höchst unregelmässiger, wie sich leicht durch Chromsäure, welche die Bastzellen sehr rasch isolirt, erweisen lässt. Höcker, mehr oder minder tiefe Ein- und Ausbuchtungen, Erweiterungen und Verjüngungen sind beinahe an jeder Bastzelle wahrnehmbar. Die Querschnittsmaxima schwanken zwischen 0,8 bis 2,29 Millim. Porenkanäle sind oft, namentlich in der Flächenansicht, anzutreffen. Sie erscheinen in Form feiner, schief verlaufender Spalten. In der Asche fanden sich nur Spuren von Krystallen. Die Mengen derselben in der Faser ist eine ungemein geringe. Niemals hat Verf. direct in der Faser Krystalle gesehen.

6. *Urena sinuata*. Schon Royle hat darauf aufmerksam gemacht, dass diese und die naheverwandte *Urena lobata* einen Bast besitze, dessen feine Faser selbst feinen Flachs zu ersetzen vermag. Beide Pflanzen sind Unkräuter, welche über ganz Indien verbreitet sind. Die Faser hat in Betreff der Feinheit, des Glanzes und der Farbe viel Aehnlichkeit mit Jute, nähert sich aber in den genannten Eigenschaften noch mehr der Bastfaser von *Abelmoschus tetraphyllos* und theilt mit dieser die Eigenschaft, besonders in der Feuchte, rasch und stark nachzudunkeln. Die Länge der Faser beträgt 1,2 Meter. Auch diese Faser scheint nach mehreren Beobachtungen an roher und versponnener Jute nicht selten statt der echten Jute (*Corchorus*-Bast) in den Verkehr gebracht zu werden. Jodlösung färbt die Faser goldgelb. Auf Zusatz von Schwefelsäure nimmt die Färbung kaum merklich zu. Kupferoxydammoniak färbt die Faser unter Quellung der Bastzellen blau. Schwefelsaures Anilin ruft eine goldgelbe Farbe hervor. Der Wassergehalt der lufttrocknen Faser beträgt 7,02 bis 8,77 Proc. Im mit Wasserdampf gesättigten Raum steigt der Wassergehalt bei den noch wenig gefärbten Stücken auf 15,2, bei den bereits braun gefärbten auf 16,2 Proc. Die Faser

liefert 1,46 Proc. Asche. Grössere Bastmarkstrahlen sind in der Faser nicht mehr zu finden, auch nicht Gewebreste derselben. Wol aber erkennt man hier und dort wellenförmige Eindrücke in den Bastzellen, welche die Stellen bezeichnen, wo ehemals die Markstrahlen lagen. Sehr schmale in der Breite einer Bastzelle gleichkommende Markstrahlen sind in der Faser hin und wieder anzutreffen. Die Bastbündel sind stets deutlich abgeplattet. Die Bastzellen weisen eine Länge von 1,08 bis 3,25 und eine Dicke von 0,009 bis 0,024 Millim. auf. Meist beträgt die Länge nahezu 1,8 und die Dicke 0,015 Millim. Die Formen der Bastzellen sind fast stets regelmässig. Die Dicke nimmt von den stumpfen oder gar abgerundeten Enden ziemlich regelmässig gegen die Mitte hin zu. Die Verdickung der Zellwand ist eine ungleichförmige, indem die innere Contur der Zelle der äussern nicht parallel läuft. Nicht selten verschwindet an einzelnen Stellen der Bastzelle der Hohlraum gänzlich. Da man durch Chromsäure und andere Reagentien an diesen Stellen häufig die Gegenwart des Hohlraumes nicht zu constatiren im Stande ist, so bleibt nichts anderes übrig, als anzunehmen, das an einzelnen Bastzellen dieser Pflanze Partien vorkommen, welche gänzlich solid sind. Der Querschnitt der Bastzellen ist entweder rundlich oder polygonal. Poren kommen in der Wand dieser Zellen nur selten vor. Sehr leicht lassen sich die Krystalle von oxalsaurem Kalk in der Asche der Faser nachweisen. Hier bilden sich nicht selten Ketten, welche ihrer Anordnung nach einem Stück Bastparenchym entsprechen. Das Aneinanderhaften der Krystalle in der Asche deutet darauf hin, dass die Membranen der die Krystalle umschliessenden Zellen stark mit unverbrennlicher Substanz (wahrscheinlich Kalk an Oxalsäure gebunden) infiltrirt sind.

7. *Lasiosyphon speciosus*. Der Bast dieser auf den Ghats in Dekan häufigen Pflanze hat eine Länge von 1 bis 1,2 Meter, und eine Breite von 2 bis 7 Millim. Die Dicke des Bastes ist eine aussergewöhnlich mächtige; sie beträgt nämlich 0,5 bis 1,0 Millim. Bei der Eintrocknung des Bastes tritt oft ein dickes Uebereinanderlegen der Schichten ein, so dass er dann eine viel grössere Mächtigkeit zu besitzen scheint, als der natürlichen Bast-schichte in der That zukommt. Schon mit freiem Auge erkennt man, dass zahlreiche, einem an Ort und Stelle zu Grunde gegangenen Markstrahlengewebe ihr Entstehen verdankende Hohlräume in Form feiner Längsspalten den Bast durchziehen. Der Bast hat nur wenig Glanz und eine beinahe kreideweisse Farbe. Seine Oberfläche ist mit feinen, baumwollartigen Fasern, den sich von selbst ablösenden Zellen des Bastgewebes bedeckt. Der Bast als solcher hat eine enorme Festigkeit. Er lässt sich mechanisch sehr leicht in lange, flachsähnliche Fasern, durch weitere mechanische Bearbeitung selbst in eine feine, baumwollartige (jedoch kurzfasrige) Masse zerlegen. Ueber seine gegenwärtige Verwendung liegen keine Daten vor. Seine Eigenschaften deuten darauf hin, dass er eine sehr vielseitige Verwendung finden könnte als Bast zu Seilerarbeiten, zu feineren und gröberen Geweben und zur Papierbereitung. Die daraus bereiteten Papiere würden in den Eigenschaften dem japanesischen Papiere (aus dem Baste der *Broussonetia papyrifera*) gleichkommen. Befeuchtet man die Faser mit Jodlösung, so nimmt sie eine oliven-

grüne Farbe an und zeigt reichlich schwärzliche Flecken. Mit der Lupe ist sofort zu erkennen, dass diese dunklen Flecke den Markstrahlen, welche mit Stärke erfüllt sind, folgen. Auf Zusatz von Schwefelsäure wird die Faser schwarsgrün. Die dunkle Farbe rührt von den durch Jod blaufärbten Stärkekörnern her. Die grüne Farbe verdankt ihr Entstehen sowol den Zellen des Gewebes, welche mit Jod eine gelbe, als auch den Stärkekörnchen der kleineren Markstrahlen, die in diesem Reagens eine blaue Farbe annehmen. Das Grün ist mithin auch bei diesem Baste eine Mischfarbe aus Blau und Gelb, wie die mikroskopische Betrachtung lehrt. — Kupferoxydammoniak färbt die Faser sofort unter starker Aufquellung blau. — Schwefelsaures Anilin färbt die Faser isabellgelb. Die lufttrockne Faser enthält 8,00 Proc. Wasser. Im Maximum der Sättigung führt sie 18,67 Proc. Wasser und liefert 3,31 Proc. Asche. Die Asche besteht aus formlosen Zellwandskeletten. Krystalle sind darin nicht nachweisbar.

8. *Sterculia villosa*. Der Bast dieses in den Gebirgsgegenden Indiens, vornehmlich in Concan und Canara, häufigen baumartigen Gewächses steht in Indien schon lange zur Herstellung von Bindfäden, Stricken, Seilen etc. in Verwendung. Die Baststreifen dieser Pflanze haben eine Breite von 10 bis 30 Millim., eine Länge von 0,2 bis 0,6 Meter und eine Dicke von 0,4 bis 2 Millimeter. Die Struktur dieses völlig glanzlosen, licht-zimmtbraun gefärbten Bastes ist eine lockere, netzfaserige. Der netzartige Charakter rührt von den überaus zahlreich auftretenden grossen Markstrahlenräumen her. Größere, vom Bast abgespaltene Streifen (von etwa 2 Millim. Breite und 0,5 Millim. Dicke) erweisen sich noch als sehr fest und sehr schwer zerreissbar. Feine flachsartige Fasern sind hingegen sehr schwach. Jodlösung färbt die Faser goldgelb bis auf einzelne feine Längsstreifen, welche eine schwärzliche Farbe annehmen. Auf Zusatz von Schwefelsäure färbt sich die Faser grünlich. Kupferoxydammoniak bläut die Faser und bedingt ein Aufquellen der freiliegenden Zellen. Schwefelsaures Anilin färbt sie eigelb. Lufttrocken führt die Faser 8,86 Proc. Wasser. Im extremsten Fall nimmt sie 18,69 Proc. Wasser auf. Die Aschenmenge beträgt 3,13 Proc. Die Asche der Faser ist reich an Krystallen, welche oft noch in ganzen Zügen aneinanderhaften.

9. *Holoptelea integrifolia*. Die von dieser im Westen Indiens häufigen Pflanze abgeschiedenen Baststreifen sind 0,7 bis 1 Meter lang, 3 bis 5 Millim. breit und 0,06 bis 0,09 Millim. dick. Sie sind gelblich, stellenweise licht graubräunlich gefärbt und fast ohne allen Glanz. Die Aussenseite des Bastes ist glatt, die Innenseite rauh, nicht selten weisslich. Grosse Strecken des Bastes erscheinen dem Auge völlig dicht und homogen, andere sind von kurzen, beinahe elliptischen Spalten durchsetzt, an deren Stelle in der Rinde die Bastmarkstrahlen lagen. Die Festigkeit des Bastes ist eine geringe, indem selbst breite Streifen leicht zerreissbar sind. Feinere aus dem Baste abgeschiedene Fasern sind sehr schwach. Der Bast kann als solcher etwa so wie Lindenbast verwendet werden. Jodlösung färbt die Hauptmasse des Bastes gelb; nur kleine Längsstreifen, welche dem stärkereichen Bastmarkstrahlgewebe entsprechen, nehmen hierbei für das freie Auge eine schwarze

Farbe an. In Kupferoxydammoniak färbt sich der Bast bläulich. Die einzelnen Zellen zeigen hierbei eine merkliche Quellung. Schwefelsaures Anilin ruft eine isabellgelbe Farbe hervor. Lässt man durch kurze Zeit Chromsäure auf den Bast einwirken, wäscht man sodann aus, fügt Jodlösung und schliesslich Kupferoxydammoniak zur Faser, so nimmt sie eine intensiv zinnoberrothe Farbe an. Der Wassergehalt der lufttrockenen Faser beträgt 9,73 Proc. Im mit Wasserdampf gesättigten Raum steigert sich der Wassergehalt bis auf 23,12 Proc. Der Bast liefert 4,79 Proc. Asche, welche sich beinahe gänzlich im Wasser löst. Die Asche ist überaus reich an Krystallen von oxalsaurem Kalk.

10. *Kydia calycina*. Der Bast dieser auf den Gaths des westlichen Indiens häufigen Büttneracee hat eine Länge von 0,9 bis 1,3 Meter, eine Breite von 2 bis 8 und eine Dicke von 0,07 bis 0,1 Millim. Die Aussen- und Innenseite des Bastes ist gelblich, etwa wie Zügelbaumholz, glatt und schwachglänzend, die Innenseite matt, weiss, beinahe kreidig. Auf den ersten Blick erscheint der Bast ziemlich dicht; genauer, besonders im durchfallenden Licht betrachtet, werden zahlreiche, feine Längsklüfte erkennbar, welche einem Markstrahlengewebe, das an diesen Stellen vorhanden war, aber zerstört wurde, ihr Entstehen verdanken. Breite Baststreifen, wie sich solche vom Stamm leicht ablösen lassen, haben eine beträchtliche Festigkeit; feine davon abgetrennte Fasern von der Dicke einer spinnbaren Faser, fallen nur kurz aus und sind sehr schwach. Zur Herstellung einer Spinnfaser ist der *Kydia*-Bast nicht tauglich, wol aber könnte er einen vortrefflichen Ersatz für Bast (Linden- oder russischen Bast) abgeben. Jod färbt den Bast schmutziggriin, welche Farbe sich auf Zusatz von Schwefelsäure in graugrün verwandelt. Die grüne Farbe ist Milchfarbe aus blau (Stärke) und gelb (Zellwände). Kupferoxydammoniak ruft schwache Bläuung und schwache Quellung hervor. Schwefelsaures Anilin färbt den Bast isabellgelb. Es ist höchst bemerkenswerth, dass dieser Bast durch Chromsäure nur schwer und unvollständig in seine Elemente zu zerlegen ist, während doch gewöhnlich diese Säure vollständig und leicht die Isolirung der Zellen ermöglicht. Besser, wenn auch gerade nicht vollständig, gelingt die Isolirung der Zellen durch Natronlauge, wobei die Bastzellen eine gelbe Farbe annehmen, während die parenchymatischen Zellen ungefärbt bleiben. Die lufttrockene Faser enthält 8,63, die mit Wasserdampf völlig gesättigte 19,44 Proc. Wasser. Die Faser liefert 2,23 Proc. Asche. Die Asche besteht aus ziemlich grossen zusammenhängenden Zellwandskeletten, welche hin und wieder Krystallaggregate umschliessen. Sie entstammen dem Markstrahlengewebe.

11. *Sponia Wightii*. Die Pflanze kommt in den hügeligen Distrikten Concan's häufig vor. Die Länge des Bastes beträgt 0,3 bis 0,8 Meter, die Breite der Stücke 0,5 bis 9, die Dicke 0,1 bis 0,8 Millim. Einzelne Stücke sind zimmtbraun, andere beinahe kreideweiss. Die meisten halten in Betreff der Farbe die Mitte zwischen diesen beiden Extremen. Nicht nur die Baststreifen, sondern auch die Fasern, welche sich in beliebiger Dicke vom Bast abtrennen lassen, erweisen sich sehr fest. Zur Herstellung von Seilerwaren ist diese Faser sehr geeignet. Die Intercellularsubstanz der Bastzellen hat

sehr gelitten. Die Folge davon ist eine gleiche wie bei *Lasiossyphon speciosus*: auch der Bast der *Sponia Wightii* ist beinahe wollig, so reichlich trennen sich von ihm feine Zellen und Zellgruppen ab. Jodlösung färbt die Faser braun. Einzelne Fasern nehmen durch Jod eine kupferrothe Farbe an. Auf Zusatz von Schwefelsäure wird die Faser blau. Kupferoxydammoniak färbt die Faser blau und bringt sie zur starken Quellung, stellenweise sogar zur Auflösung. Schwefelsaures Anilin färbt schmutziggelb mit einem Stich in's Zimmtbraune. Die braunen Partien verdanken ihre Farbe dem Auftreten von Huminkörpern. In Folge dessen ist auch die Hygroscopicität dieser braunen Theile grösser. Im lufttrocknen Zustand führt die weisse Faser 8,66, die braune 8,75 Proc. Wasser. Im mit Wasserdampf gesättigten Raum steigert sich die Wassermenge bei der weissen Faser auf 18,86, bei der braunen bis auf 21,82 Proc. Die weisse Faser liefert 3,69, die braune 3,55 Proc. Asche. In dem reich entwickelten Bastparenchym hat Verf. trotz eismigen Suchens keine Krystalle aufgefunden.

12. *Bauhinia racemosa*. Ueber die Verwendung der Bastfaser dieses in den Himalayathälern gemeinen Gewächses hat schon Royle berichtet. Der Bast ist grobfaserig und lässt sich leicht in Fasern von mehreren Centimetern Länge zerlegen, welche fest, schwer zerreissbar und biegsam sind, auch eine grosse Widerstandsfähigkeit gegen Wasser zeigen und sich deshalb zur Verfertigung von Tauen, Stricken, Fischernetzen etc., wozu sie auch im Heimathland vielfach verwendet werden, eignen. Jodlösung färbt diesen Bast schwärzlich, Jod und Schwefelsäure tiefbraun. Kupferoxydammoniak bläut die Zellen und treibt sie blasenförmig auf. Schwefelsaures Anilin bringt keinerlei Aenderung hervor. Die lufttrockne Faser führt 7,89, die mit Wasserdampf gesättigte Faser 19,12 Proc. Wasser. Sie liefert 1,32 Proc. Asche. Das Bastparenchym führt reichlich Krystalle von oxalsaurem Kalk, welche in der Asche leicht nachweisbar sind.

13. *Cordia latifolia*. Diese Pflanze wird in Indien ihrer geniessbaren Früchte wegen cultivirt. Junge Individuen, sowol der wilden, als der cultivirten Form dienen zur Abscheidung der „*Naravali fibre*“. In dem Distrikt Guzerate (Hindostan) ist die Pflanze besonders häufig. Die Länge des Bastes beträgt 0,5 bis 0,9 Meter, die Breite 1 bis 8 Millim. Die einzelnen Baststreifen erscheinen theils dicht, theils erkennt man daran schon mit freiem Auge kleine Markstrahlräume. Der Bast ist blassbräunlich (Farbe des Eisenholzes) und glanzlos. Die Baststreifen sind ungemein fest und auch die davon abgetrennten Fasern von etwa 0,20 Millim. Breite zeichnen sich noch durch hohe Festigkeit aus. Der Bast könnte als solcher angewendet werden; die daraus abgeschiedene Faser ist zur Verfertigung grober Gewebe, zu Seilen, Tauen, Netzen etc. tauglich. Jodlösung färbt die Faser schmutziggelb mit einem Stich in's Grünliche, der auf Zusatz von Schwefelsäure noch deutlicher hervortritt. Das Grün ist wie bei einigen der früher angegebenen Fasern Mischfarbe aus Gelb (Zellmembranen) und Blau (Stärkekörner der Markstrahlen). Kupferoxydammoniak färbt die Zellen blass bräunlich und bringt sie an den Enden zu schwacher Aufquellung. Schwefelsaures Anilin bringt eine isabellgelbe Farbe hervor. Die lufttrockne Faser enthält 8,98,

die feuchte im Maximum 18,22 Proc. Wasser, und liefert 5,54 Proc. Asche.

H. Grothe<sup>1)</sup> berichtet über eine (auf der Petersburger Ausstellung von 1870 vorhanden gewesene) Gespinnstfaser von *Apocynum venetum* und *A. sibiricum*.

### Flachs und Hanf.

Lowry und Brookes<sup>2)</sup> liessen sich Verbesserungen in der Vorbereitung des Flachses patentiren, die hauptsächlich in einer Maschine zum Schwingen des Flachses bestehen. Sie besetzen den Umfang einer Trommel oder eines Rades mit einer Anzahl von Schlägern, welche um Axen drehbar, aber auf einer Spirallinie auf der Trommel vertheilt sind. Bei der Umdrehung fliegen die Schläger durch die Centrifugalkraft nach aussen und schlagen den Flachs aber so elastisch, dass man mehr Fasern und weniger Abfall als gewöhnlich erhält. Eine weitere Verbesserung betrifft die Einrichtung und Anordnung der Hechelbänder an Hechelmaschinen. Die Hechelbänder liegen auf drei umlaufenden Walzen, von denen die eine die Bewegung auf die Bänder überträgt, während die beiden anderen als Führungs- und Vertheilungswalzen dienen. Anstatt ein ununterbrochenes Hechelband von einem Ende der Maschine über deren ganze Länge bis zum anderen Ende laufen zu lassen, ist die Länge in 2, 3 oder mehr Theile getheilt; die treibenden Walzen sind mit einer steigenden Anzahl von Vorsprüngen besetzt, welche sich in gewöhnlicher Weise in passenden Vertiefungen auf der Rückseite der Hechelbänder einlegen. Auf diese Weise arbeitet jedes folgende Hechelband mit grösserer Geschwindigkeit, obgleich alle von derselben Walze getrieben werden. Dabei wird der Flachs anfangs, wo die Fasern noch rauher sind, sanfter behandelt, während die grösseren Geschwindigkeiten erst nach Beendigung des ersten Hechels Verwendung finden.

### Farbstoffe, Färberei und Zeugdruckerei.

#### a) Vegetabilische Farbstoffe.

Ueber die Synthese des Indigblau's<sup>3)</sup> haben A. Emmerling und C. Engler<sup>4)</sup> weitere Mittheilungen gemacht. Behufs der künstlichen Darstellung des Indigs gehen die Verff. bekanntlich aus von dem Acetophenon  $C_{16}H_{10}O_2$  (Methylaceton der Benzoësäure), erhalten durch trockne Destillation

1) Grothe's Muster-Zeit. 1871 Nr. 5; Chem. Centr. 1871 p. 416.

2) Lowry und Brookes, The Mechanic's Magaz. 1871 Febr. p. 81; Polyt. Centr. 1871 p. 363; Dingl. Journ. CXCIX p. 450.

3) Jahresbericht 1870 p. 573.

4) A. Emmerling und C. Engler, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1870 p. 885; Polyt. Centr. 1871 p. 52; Bullet. de la soc. d'Encouragement 1871 p. 126; Chemic. News 1871 Nr. 581 p. 22.

gleicher Moleküle von benzoësaurem und essigsaurem Kalk. Dieses Acetophenon wird nitriert, wobei man zwei Modifikationen des Nitro-Acetophenon, ein krystallinisches und ein syrupartiges erhält. Nur letzteres ist zur Indigdarstellung brauchbar. Zur Darstellung dieser Verbindung schlägt man folgendes Verfahren ein: 70 bis 80 Grm. rothe rauchende Salpetersäure werden in einem Kölbchen auf 45 bis 50° erhitzt, und dann rasch 5 bis 7 Grm. Acetophenon eingetragen. Die Temperatur steigt schnell bis zu einem Punkte, wo aus der Mündung des Kölbchens dicke rothe Dämpfe austreten. Nun muss man, bevor die Reaktion heftig wird, den Inhalt des Kölbchens in kaltes Wasser giessen. Es scheidet sich eine rothgelb gefärbte syrupartige Masse ab, welche selbst nach längerem Stehen nicht erstarrt. Die Zusammensetzung ist die des Mono-Nitro-Acetophenons. Nimmt man die Anfangstemperatur niedriger, so bildet sich zu viel von der krystallinischen Modifikation; ist sie zu hoch, so bilden sich höher nitrierte, in fester Form durch Wasser abscheidbare Produkte, welche auch stets in reichlicher Menge entstehen, wenn man die Reaktion nicht frühzeitig genug unterbricht. In beiden Fällen erleidet man Verlust an dem zur Umwandlung in Indigblau geeigneten Material. Wie die empirische Formel schon anzeigt, muss bei einer Umwandlung des Nitroderivats  $C_{16}H_7NO_6$  in Indigblau ( $C_{16}H_{10}N_2O_4$ ) ein Austritt von 4 Atomen O und 4 Atomen H stattfinden. Der ganze Process muss demnach aus folgenden zwei Reaktionen zusammengesetzt sein: 1) Entziehung von Wasser, 2) Reduktion ohne Wasserstoffaufnahme. Die Verf. fanden, dass beide Reaktionen sich gleichzeitig vollziehen, wenn man durch ein trockenes Reduktionsmittel bei hoher Temperatur reducirt. Als Reduktionsmittel fanden sie eine Mischung von Zinkstaub und Natronkalk allein brauchbar; wasserentziehend wirkte die hohe Temperatur. Später fanden die Verf., dass es zweckmässiger ist, den ganzen Process in zwei Phasen sich vollziehen zu lassen:

*a) Wasserentziehung.* Dieselbe wird am besten dadurch bewirkt, dass man das Nitroderivat in kleinen Portionen im Porcellanschälchen bis zu beginnender Zersetzung vorsichtig erhitzt. Es tritt leicht eine tiefer gehende Zersetzung unter starkem Aufbrausen ein, was zu verhüten ist. Da man bei Anwendung grösserer Mengen die Temperatur nicht hinreichend reguliren kann, so darf man nur 5 bis 10 Grm. auf ein Mal erhitzen, und zwar so weit, dass die Masse nach dem Erkalten zu einer zähen, harten Masse erstarrt. Nimmt man die Erhitzung unter genannten Umständen in einem kleinen Retörtchen vor, so kann man an den im Halse sich verdichtenden Wassertropfchen deutlich die Wasserabspaltung beobachten.

*β) Reduktion.* Für das von den Verf. angewendete Reduktionsmittel hat sich folgendes Mischungsverhältniss als am besten erwiesen:

1 Theil fein gepulverter Natronkalk,  
9 Theile. Zinkstaub.

Damit eine möglichst feine Zertheilung des nach Vorschrift erhitzten Nitroderivats in dem reducirenden Agens bewirkt werde, wird 1 Theil des ersteren in Chloroform gelöst, die Lösung mit ca. 40 bis 50 Th. der Reduk-



tionsmischung zu einem dünnen Brei zusammen gerieben, und das Chloroform bei gelinder Temperatur wieder verjagt. Häufig nimmt man schon jetzt, namentlich beim Reiben der trockenen Masse mit dem Pistill, den für Indigo charakteristischen Geruch wahr. Ein weiteres Gelingen der Operation erfordert nun, die Erhitzung in der Weise vorzunehmen, dass der sublimirende Indigo möglichst rasch der zersetzenden heissen Reduktionsosphäre entzissen und abgekühlt werde. Es haben nämlich Versuche den Verf. gezeigt, dass, wenn man reinen Indigo aus ihrer Reduktionsmischung unter gleichen Bedingungen zu sublimiren sucht, stets das Meiste zersetzt wird, und nur schwer ein Sublimat zu erhalten ist. Dieser Umstand macht es erklärlich, dass die Verf. nur eine geringe Ausbeute erhielten, und es ist ihnen bis jetzt noch nicht gelungen, durch Abänderungen der Methode eine grössere zu erzielen. Am meisten erhält man, wenn man immer nur eine kleine Quantität auf einmal rasch erhitzt. Das schlechteste Resultat erfolgt, wenn man im Grossen, etwa aus einer Retorte oder im Verbrennungrohr, zu sublimiren versucht, selbst wenn man einen raschen Kohlensäurestrom zu Hilfe nimmt. Am besten verfährt man auf die Weise, dass man kleine Mengen in engen Reagensröhrchen über einer Lampe erhitzt. In dem kalten Theil des Röhrchens setzt sich dann ein dunkles Sublimat an, während zahlreiche Zersetzungsprodukte entweichen und den für Indigo charakteristischen Geruch verbreiten. Der dunkle Anflug lässt sich von einer Stelle zur anderen sublimiren, und man beobachtet beim Erhitzen deutlich die jodähnlichen violetten Dämpfe, welche den Indigo mit keinem anderen bekannten organischen Körper verwechseln lassen. Indessen mussten die Verf. sich doch noch weitere Beweise für die Identität ihres Sublimats mit dem blauen Farbstoffe verschaffen. Die zur analytischen Untersuchung erforderliche Quantität konnten sie nach dieser Methode noch nicht erhalten; sie versuchten daher, einen weiteren Beweis durch Darstellung der Indigküpe zu liefern. Zu diesem Zweck wurde die erwähnte Reduktion in Reagensröhrchen etwa 300 Mal wiederholt, der Theil jedes Röhrchens, in welchem der dunkle Anflug sich befand, abgesprengt, die zertrümmerten Glasstückchen getrocknet, mit Alkohol und Aether gewaschen und dann mit einem Gemisch von Eisenvitriol und Kalk unter gelindem Erwärmen im verschlossenen Kölbchen einige Tage stehen gelassen. Die klare Lösung, abgegossen und der Luft ausgesetzt, schied an ihrer Oberfläche bald die für das Indigblau so charakteristische purpurfarbige Haut ab. Hoffentlich wird es gelingen, die Methode noch zu verbessern und zur Darstellung grösserer Mengen geeignet zu machen.

A. Rosenstiehl<sup>1)</sup> gab in einem Vortrage in der *Société industrielle de Mulhouse* eine kritische Zusammenstellung der Arbeiten über Indig, welche der künstlichen Darstellung des Indigs durch Emmerling und Engler vorausgingen. Er bespricht die Arbeiten von O. L. Erdmann, von Laurent, von Schützenberger und von Knop und Beyer.

---

1) A. Rosenstiehl, *Bullet. de la soc. industrielle de Mulhouse* 1871 Mars p. 211; *Monit. scientif.* 1871 p. 771—778.

A. de Aguiar und A. Bayer<sup>1)</sup> haben ein Lösungsmittel gefunden, welches das Indigotin aus dem Indigo in grosser Menge aufnimmt und es in schönen Krystallen anschliessen lässt, während die anderen Stoffe, mit welchen der Indigo des Handels verunreinigt ist, in Lösung bleiben. Eine der wichtigsten Eigenschaften des Indigotin ist, dass es von den gewöhnlichen Lösungsmitteln nicht aufgenommen wird. Weder Wasser, noch Alkohol, noch Aether, weder fette noch ätherische Oele oder verdünnte Säuren und Alkalien lösen es in der Kälte oder Wärme auf. Wenn concentrirte Schwefelsäure es löst, so ist es doch aus diesem Lösungsmittel nicht unverändert abscheidbar, und wenn Kreosot und Phenylsäure es bei ihrem Siedepunkt in geringer Quantität aufnehmen, so scheidet es sich aus diesen Flüssigkeiten nur in Flocken aus. Essigsäureanhydrid, dem man einen Tropfen concentrirter Schwefelsäure hinzufügt, ist das einzige Lösungsmittel, welches das Indigotin unverändert löst. Diese Lösung stellt eine tiefblaue Flüssigkeit dar, aus welcher sich das Indigotin bei Zusatz von Wasser unverändert abscheidet. Dieser Weg war bis jetzt der einzige, welcher die ursprüngliche Substanz gleich lieferte, ohne dass es nöthig war, das Indigblau zuerst zu reduciren. Das neue Auflösungsmittel ist nun nichts anderes als das Anilin. Diese Flüssigkeit liefert das Indigotin aus käuflichem Indigo rein, schon nach der ersten Krystallisation, wenn das Handelsprodukt von guter Qualität war, oder nach der zweiten Krystallisation, wenn es weniger gut war. Das Verfahren ist folgendes. Man pulverisirt den käuflichen Indigo, übergiesst ihn in einem Kolben mit reinem Anilin und erhitzt die Flüssigkeit zum Kochen. Die organische Base löst fast augenblicklich den Farbstoff und verwandelt sich in eine tiefblaue Flüssigkeit, die der einer concentrirten Lösung von Indigo in Schwefelsäure ähnlich sieht. Man filtrirt durch Papier und behandelt den Rückstand auf gleiche Weise so oft, als sich das Anilin noch färbt; in dem Maasse, als sich die Lösung abkühlt, innerhalb einiger Stunden, schiessen die meisten Indigokrystalle an, während die Flüssigkeit eine schwarze Farbe annimmt, was eine Trennung von den fremden färbenden, das Indigotin begleitenden Stoffen anzeigt. Zum Zweck sehr genauer Untersuchungen löst man die erhaltenen Krystalle zum zweiten Mal in Anilin, welche Lösung nach dem Erkalten das Indigotin so rein liefert, wie man es auf andere Weise nicht erhalten kann. Diese Krystalle giebt man auf ein Filter, wäscht sie mit Alkohol, um sie vollständig von Anilin zu befreien, und trocknet sie bei 110°C. So dargestellt zeigt sich das Indigotin in seinem gewöhnlichen Habitus mit kupferrothem Reflex und sehr lebhaftem Glanz. Die Verf. suchten auch noch andere Flüssigkeiten, die das Anilin ersetzen könnten, sind jedoch zu keinem günstigen Resultat gekommen; sie bemerkten indessen dabei, dass sowohl Benzol als auch Chloroform das Indigotin in geringer Menge beim Erwärmen auflösen und dieses beim Erkalten wieder in Form von Flocken fallen lassen.

---

1) A. de Aguiar u. A. Bayer, Ann. der Chem. und Pharm. CLVII p. 366; Jahrb. für Pharm. XXXV p. 310; Dingl. Journ. CC p. 72; Polyt. Centralbl. p. 534; Polyt. Notizbl. 1871 p. 139; Chem. Centralbl. 1871 p. 265; D. Industriezeit. 1871 p. 175.

Auch fanden sie, dass — wenn auch das Gegentheil behauptet wird — sowohl Alkohol als auch namentlich Aether bei der Siedehitze das Indigotin in geringer Menge zu lösen im Stand ist.

Im Anschluss an vorstehende Mittheilung theilt R. Wartha<sup>1)</sup> mit, dass er einige Stoffe gefunden habe, mittelst welcher man Indigoblau leicht in Krystallen darstellen kann. Zunächst löst venetianischer Terpentin, bis zum beginnenden Sieden erhitzt, das Indigotin mit derselben blauen Farbe, wie Schwefelsäure oder Anilin. Nach dem Erkalten scheiden sich prachtvolle, kupferroth glänzende, ganz dem krystallinischen Anilinblau ähnliche Krystalle aus, welche, mit dem Mikroskop im polarisirten Licht betrachtet, dunkelblau mit himmelblauem Rand erscheinen. Von diesem Lösungsmittel lassen sich die Krystalle nach dem Erkalten mit Aether und Alkohol leicht trennen. Ebenso gut kann siedendes Paraffin als Lösungsmittel dienen, welches den Indigo nicht mit blauer, sondern mit der prächtig rothen Farbe seines Dampfes reichlich löst (ähnlich wie Jod in Schwefelkohlenstoff die Dampffarbe zeigt). Eine etwas verdünnte Paraffinlösung des Indigotin lässt sich von einer alkoholischen Fuchsinlösung nicht unterscheiden. Nach dem Erkalten kann man die ausgeschiedenen Nadeln mit Benzol etc. reinigen. Auch Petroleum löst Indigo mit carminrother Farbe; die Paraffinlösung lässt nur absolut homogen rothes Licht durch und zeigt dasselbe Spectrum wie der Dampf des Indigoblau. Ebenso gut verwendbar ist Wallrath und Stearinsäure; ersterer löst das Indigotin carminviolett, letztere mit blauer Farbe auf. Sind diese Stoffe nun rein und entwickeln beim zu starken Erhitzen Acrolein, so entfärben sie eine gewisse Menge Indigotin. Aus venetianischem Terpentin krystallisirt das Indigoblau in prächtigen, lazurblauen Tafeln, und zwar von sanduhrförmiger Gestalt, während es sich aus Paraffin in langen, ungleich dicken Prismen, manchmal, besonders beim schnellen Erkalten, in rosettenförmig gruppirten Büscheln ausscheidet, welche unter dem Mikroskop vollständig die Form des sublimirten Indigo zeigen. Dass siedendes Chloroform ein ziemlich reichliches Lösungsmittel für Indigo ist, hat schon Stokvis<sup>2)</sup> vor längerer Zeit gefunden.

E. Jacobsen<sup>3)</sup> fügt vorstehenden Lösungsmitteln für Indigo noch mehrere neue, von ihm aufgefundene bei. Dass Anilin Indigo zu lösen vermag, ist auch ihm auf Grund eigener Versuche seit einigen Jahren bekannt, ein ebenso gutes Lösungsmittel des Indigoblau ist aber auch Nitrobenzol, welches sich beim Erhitzen mit Indigo tief blauviolett färbt, beim Erkalten Krystallfitter fallen lässt und dann dunkelroth, wahrscheinlich von gelöstem Indigorothe, erscheint. In mehr oder minder erheblichen Mengen

---

1) R. Wartha, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1871 p. 334; Reimann's Färberzeit. 1871 Nr. 18 p. 139; Dingl. Journ. CC p. 245; Polyt. Centralbl. 1871 p. 724; Polyt. Notizbl. 1871 p. 151; Chem. Centralbl. 1871 p. 372; Deutsche Industriezeit. 1871 p. 216.

2) Jahresbericht 1868 p. 629.

3) E. Jacobsen, Deutsche Industriezeit. 1871 p. 358; Dingl. Journ. CCH p. 307; Polyt. Centralbl. 1871 p. 1517; Polyt. Notizbl. 1871 p. 303.

lösen bei Kochhitze ferner noch Indigo auf: Ricinusöl, Aceton, Chloralhydrat, Kampher, Harzöl, Copaivabalsam, Cedernöl (Oel von *Junip. virgin.*), Amylalkohol, Lavendelöl, weisses Bienenwachs, japanisches Pflanzenwachs und Carnaubawachs (aus letzterm scheidet sich das Indigblau ebenfalls in Kry stallfittern ab). Je höher der Kochpunkt des Lösungsmittels liegt, um so röther erscheint die Lösung, so dass also Körper wie Aceton, Amylalkohol, Chloralhydrat eine rein blaue, Ricinusöl, Cedernöl etc. eine violettblaue, die Wachsarten eine purpurrothe Lösung geben. Mit weissem Wachs kurze Zeit auf dem Kochpunkt erhalten, geht die Farbe der Lösung durch Scharlachroth, Orange und Gelb in ein Braun über; der Indigo wird dabei durch Acroleinbildung reducirt, die Lösung behält ihre braune Farbe auch beim Verdünnen mit Petroleumäther. — Trägt man in schmelzende Pikrinsäure gepulverten Indigo ein, so zersetzt sich letzterer unter Feuererscheinung.

Die Ueberführung des Indigblaus in Indigweiss geschieht nach R. Böttger <sup>1)</sup> sehr einfach dadurch, dass man fein gepulverten Indigo mit einer Lösung von Zinnoxidulnatron kocht. Letztere Flüssigkeit erhält man, indem man eine Auflösung von Aetznatron einträgt, bis sich eine starke Trübung (von sich ausscheidendem, nicht ferner mehr gelöst werdendem Zinnoxidulhydrat) kund giebt, das Ganze dann einige Zeit der Ruhe überlässt und die über dem überschüssigen Zinnoxidulhydrat stehende Flüssigkeit in wohlverschlossenen Gefässen zu besagtem Zweck aufbewahrt.

Georg Leuchs <sup>2)</sup> (in Nürnberg) hat Untersuchungen ausgeführt, um die Beziehungen zwischen dem spec. Gewichte und dem Farbstoffgehalte des Indigo's festzustellen. Wenn man die Mittelzahlen aus den spec. Gewichten nimmt, die verschiedenen Indigosorten von gleichem Procentgehalte an Farbstoff entsprechen, so erhält man folgende Zusammenstellung:

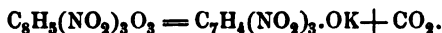
56,5—56	Proc. des spec. Gewichts	1,324
55	" " "	1,332
54,5	" " "	1,343
53	" " "	1,350
52—49,5	" " "	1,372
49	" " "	1,371
48	" " "	1,372
47	" " "	1,351
46,5	" " "	1,364
44	" " "	1,381
43	" " "	1,384
40	" " "	1,412
39	" " "	1,432
37	" " "	1,437
30,5	" " "	1,455

1) R. Böttger, Polyt. Notizbl. 1871 p. 202; Deutsche Industriezeit. 1871 p. 308.

2) Georg Leuchs, Journ. für prakt. Chemie 1871 IV p. 349; Chem. Centralbl. 1871 p. 822.

Diese Zusammenstellung lässt erkennen, dass an Farbstoff arme Indigsorten ein hohes, daran reiche ein niedriges spec. Gewicht haben. Im Zusammenhalt mit verschiedenen anderen Merkmalen lassen sich daher aus dem spec. Gewicht berechnete Schlüsse auf den Farbstoffgehalt ziehen; in genauerem Verhältnisse zu dem Procentgehalte stehen jedoch die spec. Gewichte nur dann, wenn, wie in der obigen Tabelle geschehen, die Mittelzahl aus einer grösseren Zahl gleichwerthiger Indigsorten verglichen wird. Bei einzelnen Proben kann sogar das spec. Gewicht gegenüber dem Farbstoffgehalt ausser jedem Verhältniss stehen, unter 49 Sorten, welche zur Untersuchung auf den Farbstoffgehalt kamen, hatte die beste 60,5 Proc., die geringste 24 Proc.

C. Liebermann und W. A. van Dorp<sup>1)</sup> lieferten Beiträge zur Kenntniss des Cochenillefarbstoffes. Zunächst hielten es die Verf. für nothwendig, die Natur der Nitrococcussäure, als des am besten bekannten Zersetzungsproduktes des Farbstoffes, aufzuklären. Diese Säure entsteht durch Einwirkung von Salpetersäure auf den Farbstoff und besitzt nach Warren de la Rue die Formel  $C_8H_5(NO_2)_3O_3$ <sup>2)</sup>. Die Nitrococcussäure kann man sehr leicht in beliebiger Menge gewinnen, wenn man statt des mühsam darzustellenden Cochenillefarbstoffes ein technisches Präparat, den Cochenille-Carmin, zum Ausgangspunkt nimmt. Trägt man den fein gepulverten Carmin in kochende Salpetersäure von 1,37 allmähig ein, so lange die heftige Entwicklung rother Dämpfe andauert, so erstarrt bei mässigem Eindampfen die ganze Masse zu einem Brei von Oxalsäure- und Nitrococcussäure-Krystallen, die sich durch Umkrystallisiren aus salpetersäurehaltigem Wasser, wobei die Oxalsäure in Lösung bleibt, trennen lassen. Die Nitrococcussäure wird so leicht chemisch rein in grossen, silberglänzenden Platten erhalten. Erhitzt man diese Säure im zugeschmolzenen Rohre mit Wasser auf 180°, so entweicht beim Oeffnen eine bedeutende Menge Kohlensäure, und andererseits ist Trinitrokresol,  $C_7H_4(NO_2)_3 \cdot OH$ , entstanden. Demnach ist die Nitrococcussäure eine der isomeren Trinitrokresotinsäuren, und ihr Zerfallen mit Wasser geschieht nach folgender Gleichung:



Aus der Bildung der auf Kresol zurückgeführten Nitrococcussäure ergibt sich, dass der Cochenille-Farbstoff mit Methylgruppen versehene Benzolreste enthält. Um denjenigen Theil des Carmin-Moleküls, welcher bei der Spaltung mit Salpetersäure zur Bildung der Nitrococcussäure Veranlassung giebt, von der störenden oxydirenden und nitrirenden Wirkung der Salpetersäure frei zu erhalten, haben die Verf. versucht, eine Spaltung des Farbstoffes mit concentrirter Schwefelsäure herbeizuführen. Es liess sich erwarten, dass hierbei in ähnlicher Weise, wie es bei der Opiansäure geschieht, loser an den Benzolkern angelagerte Gruppen abgespalten werden, und die Reste zu einer

1) C. Liebermann und W. A. van Dorp, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1871 p. 655; Polyt. Centralbl. 1871 p. 1118; Chem. Centralbl. 1871 p. 631.

2) C = 12, O = 16.

Art Rufgallussäure zusammen treten würden, aus deren Zusammensetzung sich Rückschlüsse auf den Benzoessäurerest im Farbstoff ziehen liessen. Durch Erwärmen von in concentrirter Schwefelsäure gelöstem Cochenille-Carmin auf 120 bis 150° erhielten die Verf. in der That einen neuen Farbstoff, welchen sie *Ruficoccin* nennen. Derselbe ist in kaltem Wasser schwer löslich, löst sich mit schön gelber Fluorescenz in Alkohol, ist in rothen Dämpfen, die sich zu gelbrothen Nadeln verdichten, theilweise sublimirbar, und färbt Beizen in ähnlicher Weise, aber mit weniger glänzenden Farben, wie *Cochenille*, an.

Aus der Analyse ergab sich seine Formel als  $C_{16}H_{12}O_6$ . Nach der Entstehung und dem Verhalten des *Ruficoccins*, welche dem der Rufgallussäure und des vom Anthracen sich ableitenden Opiansäurefarbstoffes  $C_{14}H_8O_6$  sehr nahe kommen, bezweifeln die Verf. nicht, dass dasselbe den Complex des Dimethylantracens enthält. Seine Entstehung erklärt sich leicht, wenn man annimmt, dass zwei Moleküle derjenigen Substanz, welche beim Nitriren die Bildung von Nitrococcussäure veranlasst, unter Wasserabspaltung zusammen-treten. Einen wesentlichen Stützpunkt für diese Ansicht gewährt das Verhalten des *Ruficoccins* gegen glühenden Zinkstaub. Bei der Einwirkung desselben entsteht nämlich ein hochschmelzender, in weissen Blättchen sublimirender, dem Anthracen ähnlicher Kohlenwasserstoff.

Zur Ermittlung des Färbewerths der Cochenille giebt J. M. Merrick<sup>1)</sup> folgende Methode an. Die zu prüfenden Proben werden fein gepulvert und 2 oder 2 1/2 Grm. in einer geräumigen enghalsigen Flasche mit 750 Kubikcentim. Wasser eine Stunde lang gekocht, die Flüssigkeit sofort durch trockene Papierfilter filtrirt und erkalten gelassen. Man misst von der erkalteten (stets auf dasselbe Volumen abgekochten? D. Red.) Flüssigkeit 50 Kubikcentim. mit einem Gefäss von dieser Grösse ab und bringt diese dann in eine andere Flasche von 200 Kubikcentim. Inhalt, wonach man das zum Abmessen gebrauchte Gefäss mit einer bestimmten Menge Wasser (10 bis 15 Kubikcentim.) ausspült. Man bringt nun eine verdünnte Lösung von übermangansaurem Kali (von bekanntem Titer. D. Red.) aus einer Bürette ein, schüttelt nach dem jedesmaligen Zusatze von 10 Kubikcent. um und fährt mit dem Zusatze so lange fort, bis die Lösung nur noch ganz blass roth, fast gelb, jedoch nie völlig gelb aussieht, auch nicht bei 10 bis 15 Minuten langem Stehen gelb wird, d. h. bis zu dem durch Uebung bald zu treffenden Punkte, wo der Cochenillefarbstoff bis auf ein Minimum zerstört ist. Durch Vergleichung der zur fast völligen Zerstörung nöthigen Menge der Permanganatlösung, welche jedoch stets sehr verdünnt sein muss, und durch die verschiedene Einwirkung gleicher Mengen des Reagens lässt sich der Werth verschiedener Cochenille als Färbemittel in einfacher Weise erkennen. Merrick fand dabei, dass Sorten, welche 30 Proc. weniger färbendes Vermögen hatten, nur um 1 bis 2 Cents niedriger im Preise waren.

Fr. Reim<sup>1)</sup> hat das Hämatoxylin untersucht. Das bei 130° getrocknete Präparat hat die Formel  $C_{16}H_{14}O_6$ <sup>2)</sup>, das Hämatein die Formel  $C_{16}H_{12}O_6$ . Das krystallisierte Hämatoxylin ist nach der Formel  $C_{16}H_{14}O_6 + 3H_2O$  zusammengesetzt. Beim Schmelzen mit Aetzkali bildet das Hämatoxylin Pyrogallussäure<sup>3)</sup>. Das Brasilin  $C_{22}H_{20}O_7$  scheine ein Derivat des Hämatoxylin zu sein.

P. Champion<sup>4)</sup> in seinem Werke: „*Les industries de l'Empire chinois*“ giebt Notizen über die Fabrikation des chinesischen Grün oder Lo-kao<sup>5)</sup>.

Jos. Siedebotham<sup>6)</sup> schildert die Krappcultur in Derbyshire. Im vorigen Jahresberichte<sup>7)</sup> ist ein Verfahren der Darstellung von Krappextrakt mitgetheilt, worauf Alfred Rieu<sup>8)</sup> (Kaufmann in Avignon) sich in Frankreich patentiren liess. Derselbe nahm am 14. März 1870 wieder ein Patent, nach welchem er denselben Zweck auf andere Weise zu erreichen sucht. Dasselbe detaillirt die vier Operationen des neuen Verfahrens folgendermaassen: 1) Man extrahirt den Farbstoff aus Garancin, statt aus Krapp, indem man ein Garancin anwendet, welches durch hinreichendes Waschen möglichst von Schwefelsäure befreit ist. Spuren von Salzsäure sind während des Trocknens eher günstig als schädlich für den Farbstoff. Das Trocknen des Garancins muss so vollständig als möglich stattfinden. 2) Man unterwirft das Garancin in einem verschlossenen Verdrängungsapparate der Einwirkung von siedendem Schwefelkohlenstoff. Dieser löst den Farbstoff nebst einer kleinen Menge Fett auf. Das feste Extrakt, welches der Schwefelkohlenstoff bei seiner continuirlichen Destillation in dem Recipienten des Apparates zurück lässt, wird der folgenden Operation unterworfen. 3) Man entfettet das Extrakt durch Waschen mit Schwefelkohlenstoff oder Benzin bei gewöhnlicher Temperatur, bei welcher diese Körper nur das Fett auflösen, während der Farbstoff als ein halb krystallinisches Extrakt zurück bleibt. 4) Dieses feste ausgetrocknete Extrakt wird in einen mehr oder weniger wässerigen Teig verwandelt, welcher sich für die Operationen der Färberei und Druckerei eignet. Zu diesem Zwecke löst man es in der Wärme in einer schwachen alkalischen Lauge auf, filtrirt die Lösung und schlägt den Farbstoff durch Zusatz einer möglichst genau abgepassten Menge einer Säure, so dass die Flüssigkeit nicht zu sauer wird, daraus nieder. Indem man den

1) Fr. Reim, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1871 p. 329; Chem. Centralbl. 1871 p. 371; Chem. News 1871 Nr. 600 p. 252.

2) C = 12; O = 16.

3) Im Jahre 1851 schon habe ich gefunden, dass unter den Produkten der trocknen Destillation des Blauholz- und Rothholzextraktes Pyrogallussäure sich findet. R. Wr.

4) P. Champion, *Les industries de l'Empire chinois*, Paris 1870 (daraus in Monit. de la teinture 1870 Avril p. 80; Dingl. Journ. CXCIX p. 505; Polyt. Centralbl. 1871 p. 641.)

5) Jahresbericht 1858 p. 451; 1860 p. 495, 496; 1861 p. 567; 1862 p. 590.

6) Jos. Siedebotham, Chem. News 1871 Nr. 591 p. 136.

7) Jahresbericht 1870 p. 576.

8) Alf. Rieu, Monit. scientif. 1870 p. 842; Polyt. Centralbl. 1871 p. 723.

ausgeschiedenen Farbstoff darauf durch Decantation oder Filtration von der Flüssigkeit trennt, erhält man ihn in der Form eines dunkelrothen, mehr oder weniger Wasser enthaltenden Teiges, welcher sowol zum Ausfärben der gebeizten Waaren als zum Aufdruck sehr geeignet ist.

Pernod<sup>1)</sup> macht weitere Mittheilungen über die Verarbeitung des Waschwassers von der Garancinbereitung<sup>2)</sup>. In der Nähe von Avignon wird Garancin im grossem Umfang durch Behandeln von Krapppulver mit verdünnter Schwefelsäure bei Siedehitze hergestellt; das so erhaltene Produkt wird wiederholt mit Wasser gewaschen, um die löslichen Krappbestandtheile und die zurückgehaltene Schwefelsäure zu entfernen. Die Waschwässer lässt man in fließendes Wasser abfließen; sie enthalten viel Schwefelsäure und schwefelsauren Kalk, ein Pectinderivat Oxalsäure und Farbstoff. Beim Abfließen sind sie hellgelb und völlig klar, bei Vermischung mit einer grossen Wassermenge trüben sie sich aber und geben einen reichlichen röthlichgrauen, flockigen, gallertähnlichen Niederschlag, der sich rasch zersetzt und dabei einen ähnlichen Geruch entwickelt, wie thierische Substanzen bei der Verwesung. Bei der Ausdehnung, welche die Garancinfabrikation in den letzten Jahren erreicht hatte, machte sich der Einfluss der Waschwässer auf die Flusswässer in sehr unangenehmer Weise bemerkbar. Pernod führte daher in seiner Fabrik zu Pontet bei Avignon ein Verfahren zur Reinigung der Waschwässer ein, welches einfach in Neutralisirung derselben mit Kalk und Absetzenlassen besteht. Es wurden dazu nebeneinander zwei gemauerte Behälter von 9 M. Länge, 4 M. Breite und 1,1 M. Tiefe hergestellt, deren jedes etwas mehr als das in drei Stunden von der Fabrik gelieferte Waschwasser aufnehmen kann. Man füllt zuerst das eine Bassin und setzt dann so viel Aetzkalk zu, als zur völligen Sättigung des Wassers nöthig ist; dasselbe nimmt dabei eine hellrothe Farbe an und giebt einen sehr reichlichen hellvioletten Niederschlag. Dann lässt man absetzen und das frische Waschwasser unterdessen in den zweiten Behälter laufen. Nach zwei Stunden hat sich der Niederschlag im ersten Bassin vollständig abgesetzt und das überstehende, allerdings noch schwach röthlichgelb gefärbte Wasser giebt bei Vermischung mit Flusswasser nicht mehr den oben erwähnten flockigen Niederschlag, so dass man es ohne Bedenken in fließendes Wasser einlassen kann. Das Ablassen erfolgt durch Hähne, die 0,3 M. über dem Boden des Bassins liegen. Ist der zweite Behälter vollständig gefüllt und die nöthige Kalkmenge zugesetzt, so lässt man absetzen und leitet das frische Waschwasser wieder in den ersten Behälter und so fort, bis der Niederschlag in den Bassins sich zur Höhe der Ablasshähne angesammelt hat. Der Niederschlag wird dann mittelst einer Pumpe in einen andern Behälter geschafft und hier mit vielem Wasser, das mit Schwefel- oder Salzsäure angesäuert ist, behandelt; es lassen sich hierzu die Garancinwaschwässer an-

1) Pernod, *Bullet. de la soc. industrielle de Mulhouse* 1870 Aodt XL p. 414.  
*Dingl. Journ.* CC p. 315; *Polyt. Centralbl.* 1871 p. 1429; *Deutsche Ind.*  
 1871 p. 225.

2) *Jahresbericht* 1870 p. 579.



wenden, jedenfalls aber muss die Menge der Säure so bedeutend sein, dass beim Zusatz zum Niederschlag eine entschiedene saure Reaktion eintritt. Nach 12 Stunden hat sich die Masse vollständig abgesetzt; die überstehende Flüssigkeit wird abdecantirt und mit Kalk versetzt, nach dreistündiger Ruhe abdecantirt und abfließen gelassen, während der entstehende Niederschlag auf einem Filter gesammelt und als Dünger für den Krappbau verwendet wird. Der Niederschlag dagegen, der nach dem Auswaschen mit saurem Wasser zurückblieb, wird auf einem Wollenfilter gesammelt; er besteht grossentheils aus schwefelsaurem und oxalsaurem Kalk und etwas Farbstoff. Er wird bei Siedehitze mit so viel Schwefelsäure behandelt, dass der oxalsäure Kalk zersetzt wird. Nach der Abkühlung verdünnt man mit etwas Wasser und lässt auf einem Wollenfilter vollständig abtropfen. Die abfiltrirte Flüssigkeit, welche die Oxalsäure enthält, wird in einem Bleikessel concentrirt; beim Abkühlen giebt sie dann eine bedeutende Menge krystallisirter Oxalsäure, die noch etwas Schwefelsäure enthält, durch wiederholtes Umkrystallisiren aber leicht gereinigt werden kann. Die teigige Masse, die auf dem Filter zurückblieb, enthält nur noch schwefelsauren Kalk mit etwas Farbstoff. Durch wiederholtes Auswaschen mit angesäuertem Wasser auf einem Wollfilter wird der schwefelsaure Kalk zum grössten Theil entfernt und es bleibt nur eine braune Masse zurück, die den Farbstoff enthält; getrocknet und gepulvert giebt dieselbe beim Färben sehr reine Nüancen, ähnlich wie die mit Alizarin erhaltenen. — Nach einer Mittheilung von J. Steinbach im Mühlhausener Gewerbeverein ist die von Pernod gelieferte, nach dem angegebenen Verfahren dargestellte Oxalsäure für technische Zwecke als rein anzusehen und findet in mehreren elsässer Fabriken bereits in beträchtlicher Menge Anwendung. Die farbstoffhaltige Masse ist etwas ergiebiger als Krapp und liefert sehr schöne Nüancen; für Roth und Braun wird besser ohne Kreide, für Violett mit einem Zusatz von 5 Proc. Kreide gefärbt; gegen Seife und Säuren sind die damit erhaltenen Farben mindestens so echt wie die mit Krapp dargestellten.

Die Benutzung der Molybdänsäure zum Blaufärben, schon in Edw. Bancroft's Färbuch vom Jahre 1818<sup>1)</sup> angeregt und später von Fr. Keller<sup>2)</sup> (in Speyer) und von W. H. v. Kurrer<sup>3)</sup> versucht, ist von neuem auf die Tagesordnung gekommen. Schönn<sup>4)</sup> macht nämlich den Vorschlag, die Molybdänsäure zum Blaufärben anzuwenden, indem er Molybdänsäure in concentrirter Schwefelsäure in der Wärme bis zur Sättigung auflöst. Wird von der erhaltenen Doppelsäure in einer Porcellanschale so

1) Edw. Bancroft, Neues englisches Färbuch, Nürnberg 1818 Bd. I p. 481.

2) Fr. Keller (1851), Dingl. Journ. CXXI p. 465.

3) W. H. v. Kurrer (1853), Dingl. Journ. CXXIX p. 139; Polyt. Centralbl. 1853 p. 1312—1316; Pharm. Centralbl. 1853 p. 825 (Im Auszuge in M. P. Schützenberger, Die Farbstoffe; Berlin 1868 Bd. I p. 372).

4) Schönn, Polyt. Notizbl. 1871 p. 156; Jahresbericht des physik. Vereins in Frankfurt a. M. pro 1869/70 p. 45; Dingl. Journ. CCI p. 82; Polyt. Centralbl. 1871 p. 320.

stark erhitzt, dass sich weisse Dämpfe zu bilden beginnen, und setzt man dann etwas Alkohol hinzu, so bildet sich sofort eine schöne blaue Farbeflotte, in welcher die Säure ausgefärbt werden kann. F. Springmühl<sup>1)</sup> stellte zahlreiche Versuche an über die Verwendung des molybdänsauren Molybdänoxydes zum Blaufärben, ohne jedoch zu genügenden Ergebnissen zu gelangen. Dagegen wurden leidliche Mischfarben (z. B. grün mit Pikrinsäure) erzielt<sup>2)</sup>. (Nach meinen Erfahrungen lässt sich die zum Färben geeignete blaue Molybdänflüssigkeit in vorzüglicher Beschaffenheit darstellen, wenn man 20 Th. molybdänsaures Natron —  $\text{NaO}, \text{MoO}_3$  — und 20 Th. unterschwefligsaures Natron in 250 Th. Wasser löst, die Lösung bis zum Sieden erhitzt und zu der wasserhellen Flüssigkeit nach und nach 6—8 Th. Salzsäure von gewöhnlicher Concentration setzt, worauf sofort die Flüssigkeit prächtig dunkelblau wird. Das plötzliche Auftreten der Blaufärbung der siedenden Flüssigkeit durch Zusatz von Salzsäure eignet sich vortrefflich zu einem Collegienversuch, um die Entstehung der blauen Verbindung  $\text{MoO}_3 + 4 \text{MoO}_3$  aus einem farblosen Molybdat zu demonstrieren. R. Wgr.)

Als Colorimeter zur Bestimmung der Intensität und somit des Werthes von Farbstoffen in Lösungen empfiehlt H. Reineck<sup>3)</sup> (in Hagen) folgendes Instrument. Zwei starke Glasplatten werden so auf einander gelegt, dass die obere mit der untern einen ganz spitzen Winkel bildet. Dies erreicht man durch einfaches Zwischenlegen eines dünnen Lineals zwischen die Berührungsstellen der Glasplatten auf einer Seite. Die untere Glasplatte ist in Grade getheilt. Bringt man nun auf die untere Glasplatte einige Tropfen der mit dem zu untersuchenden Farbstoffe gefärbten Flüssigkeit, und legt die andere Platte darauf, so wird der Untergrund unter den Platten bis zu einem gewissen Grad durch die Flüssigkeitsschicht hindurchschimmern, an einer gewissen Stelle aber, vorausgesetzt dass die Farbstofflösung intensiv genug, wird der Untergrund nicht mehr sichtbar sein. Diese Stelle notirt man, indem man den zuletzt sichtbaren Grad der untern Platte notirt. Hat man dasselbe Verfahren vorher mit einer Normallösung gemacht, so lässt sich aus der Gradzahl, welche man notirt hat, das Intensitätsverhältniss, in dem beide Lösungen standen, und damit der Werth des Farbstoffs durch Rechnung ermitteln. Die Idee, bemerkt hierzu die Färberzeitung, ist durchaus nicht zu verwerfen; nur spricht gegen die Gestaltung des Apparates Vieles, was die praktische Ausführung in den meisten Fällen schwierig, in manchen sogar unmöglich macht. Es gibt z. B. Farbstoffe, deren Lösungen in so geringer Dicke gar nicht undurchsichtig werden, und für diese wie für manche andere fällt schon die Anwendbarkeit des Apparates an und für sich fort.

1) Springmühl, Musterzeitung 1871 Nr. 20 p. 329; Polyt. Centralbl. 1871 p. 1570; Chem. Centralbl. 1871 p. 743.

2) H. Grothe giebt in seiner Musterzeitung 1871 Nr. 39 (daraus in Dingl. Journ. CCH p. 193; Deutsche Industriezeit. 1871 p. 478) eine Zusammenstellung der von oben genannten Technikern bei den Versuchen mit Molybdänsäure erhaltenen Resultaten. (Eine blaue Tinte mit Hilfe von Molybdänsäurepräparaten wurde 1856 — vergl. Jahresbericht 1856 p. 339 — von Rodar dargestellt.)

3) H. Reineck, Deutsche Industriezeit. 1871 p. 508.

### β) Theerfarbstoffe.

Der Bericht über die aus Bestandtheilen des Kohlentheers erzielten Farben zerfällt in folgende vier Abschnitte:

- 1) Benzol- und Anilinfarben;
- 2) Phenol- und Kresolfarben;
- 3) Naphtalinfarben;
- 4) Anthracenfarben.

1) *Benzol- und Anilinfarben.* Als es sich darum handelte, eine grössere Menge reinen Benzols zu gewinnen, hat A. W. Hofmann <sup>1)</sup> sich eines einfachen Verfahrens erinnert, welches er Charles Mansfield zum Oeffteren hatte anwenden sehen, als derselbe sich vor mehr als 20 Jahren in dem Laboratorium des *Royal College of Chemistry* mit seiner grossen Unter-

suchung der Kohlenwasserstoffe des Steinkohlentheeröls beschäftigte. Mansfield bediente sich nämlich zur Reindarstellung des Benzols einer sogenannten *Beart'schen Kaffeemaschine*, eines Apparates, welcher damals in England vielfach in Gebrauch war, und welcher so eingerichtet ist, dass das heisse Wasser mittelst Luftdruck durch die gemahlenen Kaffeebohnen gepresst wird. Das unreine Benzol wurde in der Maschine zum Gefrieren gebracht und alsdann die nicht erstarrten Kohlenwasserstoffe von dem festen Benzol mittelst Luftdruckes abfiltrirt. Die *Beart'schen Kaffeemaschinen* scheinen aus der Mode gekommen zu sein; wenigstens ist es dem Verf. nicht gelungen, in Berlin eine aufzutreiben. Aber nichts ist leichter, als einen solchen Apparat zu improvisiren. Der beige-druckte Holzschnitt Fig. 104 bedarf nur weniger erläuternder Worte. In einem 8 bis 10 Centimeter weiten und 40 bis 50 Centimeter hohen messingenen Cylinder bewegt sich luftdicht ein vielfach durchbohrter Piston, welcher durch einen eisernen Stab auf und nieder geschoben werden kann. Der Cylinder wird, nachdem der Piston auf den Boden gedrückt worden ist, mit dem zu reinigenden Benzol gefüllt, mit der Kappe verschlossen und in eine Kältemischung gestellt. Es ist zweckmässig, das erstarrende Benzol von Zeit zu Zeit mit einem Metallstabe

Fig. 104.



durchzuarbeiten, um die Bildung grosser Krystalle zu verhindern, damit keine Oeffnungen entstehen, durch welche die Luft beim Heben des Pistons eindringen könnte. Je nach der Reinheit des Benzols wird man die Zeit der Kältung bemessen. Wenn sich nichts mehr ausscheidet, wird der Piston aus

1) A. W. Hofmann, *Berichte der deutschen chem. Gesellschaft* 1871 p. 162; *Dingl. Journ.* CXCI p. 499; *Polyt. Centralbl.* 1871 p. 395; *Chem. Centralbl.* 1871 p. 194; *Zeitschrift für Chemie* 1871 VII p. 318.

dem Cylinder heraus gezogen; die nicht erstarrten Kohlenwasserstoffe gehen dabei durch den durchbohrten Piston, auf welchem sich eine schneeweisse Benzolsäule aus dem Cylinder erhebt. Beim Schmelzen liefert dieser Benzolschnee den Kohlenwasserstoff im Zustande der Reinheit. Um das Emporheben der ziemlich fest an den Wänden haftenden Masse zu erleichtern, hat der untere Theil des Cylinders aussen einen kleinen Vorsprung; auf demselben liegt ein Bret, aus dessen rundem Ausschnitte der Cylinder hervortritt, und welches, wenn der Apparat in die Kältemischung gestellt wird, leicht zu entfernen ist. Indem man sich auf das Bret stellt und den Hebel am Ende des Pistons mit beiden Händen fasst, gelingt es leicht, die starre Benzolsäule aus dem Gefässe zu heben.

In neuester Zeit wurde in den *Chemic. News* <sup>1)</sup> Professor Jasnüger in Wien als derjenige bezeichnet, der zuerst Theerfarben dargestellt habe. St. v. Keess <sup>2)</sup> sagt allerdings (1824): „J. habe die sehr wichtige Entdeckung gemacht, bei der trocknen Destillation Stoffe zu gewinnen, die man mit dem besten Erfolge zum Rothfärben, Schwarz- und Gelbfärben von Wolle, Seide etc. verwenden könne. 1817 habe er darauf in Oesterreich ein Privilegium auf 8 Jahre erhalten!“

Die Einwirkung des Phosphors auf Anilin hat A. Stiasny <sup>3)</sup> studirt. Lässt man gewöhnlichen gelben Phosphor auf käufliches Anilin unter Erhitzung einwirken, so bemerkt man, dass sich das Anilin schwach rosenroth färbt, was bei der grossen Färbekraft der Anilinfarbstoffe nur von einer spurweise gebildeten Menge von Anilinroth herrühren kann. Diese Röthung wird bedingt durch die geringe Menge Wasser, welche in jedem Anilin absorbirt ist. Erhitzt man nämlich das Gemenge von Phosphor und Anilin unter Zusatz von Wasser, so bildet sich sogleich eine bedeutende Menge von Anilinroth. Die Oxydation des Anilin wird bewirkt durch die Einwirkung des Phosphor auf das zugesetzte Wasser, indem sich Phosphorwasserstoff bildet und der freiwerdende Sauerstoff das Anilin oxydirt. Als Verf. Phosphor auf Anilin einwirken liess, welches durch eine fractionirte Destillation bei 185 ° C. von den höher siedenden Homologen getrennt war, erhielt er eine hell kirschrothe Färbung. Als er hingegen Phosphor auf den bei höherer Temperatur siedenden Theil einwirken liess, entstand eine dunkel bräulichrothe Färbung.

C. Hartmann <sup>4)</sup> (in Siegburg) macht Mittheilungen über Anilinöl für Schwarz. Die zahlreichen Sorten von Anilinöl, welche für die Kattundruckerei, namentlich für die Fabrikation des Anilinschwarz geliefert werden, bestehen niemals aus reinem Anilin. Ihre Zusammensetzung ändert sich mit dem Siedepunkte und dem specifischen Gewicht. Gewöhnlich bestehen diese

1) *Chemic. News* 1871 Vol. XXIV Nr. 584 p. 52; 591 p. 125.

2) Vergl. Stephan Edler von Keess, Darstellung des Fabriks- und Gewerbesens; Wien 1824 Bd. I p. 78.

3) A. Stiasny, *Dingl. Journ.* CXCIX p. 413; *Chem. Centralbl.* 1871 p. 246; *Deutsche Industriezeit.* 1871 p. 136; *Chemic. News* 1871 Nr. 597 p. 214.

4) C. Hartmann, *Grothe's Muster-Zeit.* 1871 Nr. 33; *Dingl. Journ.* CCII p. 389.

Aniline aus 60 bis 65 Proc. eines Produktes bei 180 bis 185° C. siedend das man als fast reines Anilin betrachten kann (der Siedepunkt des letzteren ist 182 $\frac{1}{2}$ ° C.), 18 bis 22 Proc. eines Produktes bei 185 bis 192° C. siedend, das man als eine Mischung von Anilin und Toluidin betrachten kann, 8 Proc. eines Produktes bei 192 bis 198° C. siedend, welches Toluidin ist, und 4 bis 6 Proc. anderer Produkte, wie Xylidin, Cumidin etc. Um zu untersuchen, welche von diesen Produkten das eigentliche Schwarz geben, und in welchen Beziehungen sie zu demselben stehen, hat der Verf. sich einige im Handel vorkommende Aniline verschafft, deren specifisches Gewicht und Siedepunkt verschieden war, die ihm aber alle mit der unten folgenden Zusammensetzung gleich schönes Schwarz geben.

Nr. 1 hatte ein specifisches Gewicht von 2° Baumé.

" 2	"	"	"	"	"	3°	"
" 3	"	"	"	"	"	2,25°	"

Diese drei Produkte, der fraktionirten Destillation unterworfen, gaben nachstehende Resultate:

#### Nr. 1.

6 Proc., bei	180° C. siedend, spec. Gewicht.			
62 " " 180—185° C.	" " "	"	"	2,75° Baumé.
20 " " 185—192° C.	" " "	"	"	1,6° "
10 " " 192—198° C.	" " "	"	"	0,6° "
2 " " — —	"	"	"	unreine Produkte.

#### Nr. 2.

12 Proc., bei	180° C. siedend, spec. Gewicht.			
50 " " 180—185° C.	" " "	"	"	3,4° Baumé.
24 " " 185—192° C.	" " "	"	"	2,1° "
6 " " 192—198° C.	" " "	"	"	1° "
8 " " 198—215° C.	" " "	"	"	0,5° "

#### Nr. 3.

8 Proc., bei	180° C. siedend, spec. Gewicht.			
54 " " 180—185° C.	" " "	"	"	3° Baumé.
22 " " 185—192° C.	" " "	"	"	1,8° "
10 " " 192—198° C.	" " "	"	"	0,9° "
6 " " 198—215° C.	" " "	"	"	0,5° "

Von einem Anilin-Fabrikanten erhielt der Verf. noch einige im Grossen destillirte Proben:

A. bei 180—184° siedend, spec. Gewicht	3,5°	Baumé.
B. " 184—190°	"	3,18°
C. " 190—205°	"	1,5°
D. " 200—230°	"	2,5°
Reines Anilin von Coupier	"	3,5°
Gewöhnliches Toluidin	"	0,88°
Pseudotoluidin	"	0,5°

Aus diesen verschiedenen Destillationsprodukten hat der Verf. Anilinschwarz auf folgende Art dargestellt:

7	Liter Verdickung,
500	Gramme chloresaures Kali,
500	" Salmiak,
500	" schwefelsaures Kupfer in Teigform,
650	" Destillationsprodukt,
750	" Weinsteinssäure.

Nach dem Druck wurden die Proben 48 Stunden im Oxydationslocal für Anilinschwarz aufgehangen in einer Temperatur von 35 bis 40 ° C. mit der nöthigen Feuchtigkeit und dann durch Krystallsoda fertig gemacht.

Die Resultate, welche der Verfasser erhielt, entsprachen ganz seinen früheren Erfahrungen, nämlich: Reines Anilinöl von Coupier, sowie alle Produkte bei 180 bis 185 ° C. siedend, gaben schönes, brillantes Schwarz. Pseudotoluidin und die Produkte bei 185 bis 192 ° C. siedend gaben ein auf das Blaue ziehendes Schwarz. Gewöhnliches Toluidin von Coupier und die Produkte, welche ihren Siedepunkt über 192 ° C. haben, gaben einige schmutziges Kastanienbraun, andere ungleiche Farbentöne, denen man keine Namen mehr beilegen kann. Nach diesen Resultaten wäre zu schliessen, dass bei der Zubereitung des Anilinöles für Schwarz alle Produkte über 192 ° C. siedend von den Fabrikanten zurückgezogen werden sollten, was auch bei den meisten im Handel vorkommenden Anilinen der Fall sein könnte. Allerdings giebt es auch solche, die Pseudotoluidin enthalten, das bekanntlich seinen Siedepunkt wie Toluidin selbst bei 198 ° C. hat, und das, wie Anilin, auch Schwarz giebt.

Hat man also in einer Kattundruckerei Anilin für Schwarz zu prüfen, so kann dies nach dem Vorhergehenden auf verschiedenen Wegen geschehen:

α) Um es nur oberflächlich und rasch zu thun, kann man sich des Baumé'schen Aräometers bedienen. Wenn das Anilinöl sonst nicht absichtlich verfälscht ist, giebt es bei einem specifischen Gewichte von 2 bis 3 1/2 ° Baumé jedesmal Schwarz. Aniline, die mehr als 3 1/2 ° Baumé haben, enthalten gewöhnlich noch Nitrobenzol; die, welche weniger als 2 ° Baumé haben, enthalten zu viel Toluidin, welches, wie erwähnt, der Entwicklung des Schwarz hinderlich ist und manchmal in der Fabrikation viele Schwierigkeiten bereitet.

β) Eine zweite Art, Anilin für Schwarz zu prüfen, besteht in der fractionirten Destillation. Die Quantität Anilinöl, welche man bei dieser Destillation zwischen 180 und 190 ° C. erhält, zeigt den eigentlichen Werth des zu prüfenden Anilins an.

γ) Um ganz sicher den Werth eines Anilins für Schwarz festzustellen, auch um Irrungen zu beseitigen, wenn Pseudotoluidin in dem Anilin enthalten ist, macht der Verf. stets noch folgende Versuche, welche er jedem Praktiker empfiehlt:

Als Bedingung bezüglich der Zusammensetzung der Farbe, wie auch der Oxydation derselben, hat er ermittelt, dass die kleinste Quantität reinen Anilinöles von Coupier, die man nehmen kann, um noch einigermaassen Schwarz zu erhalten, 400 Gramme ist. Hat er nun den Werth von einem oder verschiedenen Anilinen festzustellen, so nimmt er obige Farbe-Zusammensetzung, aber mit 400 Grm. Anilinöl als Einheit, an, und prüft jedes

Anilinöl durch Ermittlung der kleinsten Quantität, die ausreicht, um noch Schwarz zu liefern. In diesem Falle concurriren alle Schwarz gebenden Produkte, die in dem Anilin enthalten sind für die Bildung der Farbe, und es kann der Werth derselben nach gewissen Proportionen bestimmt werden, d. h. je mehr man von dem zu prüfenden Anilin gebraucht, um Schwarz zu erhalten, desto weniger Werth hat dasselbe für diesen Zweck.

A. Rosenstiehl<sup>1)</sup> hat seine Untersuchungen über die Bildung des Anilinroth's<sup>2)</sup> fortgesetzt. Früher bereits hatte er mehrere That-sachen beobachtet, welche er nicht veröffentlichte, weil damals noch ein dieselben verknüpfendes Band fehlte. Nun ist der Verf. aber in Stand gesetzt, dieselben in rationeller Weise zu gruppiren, wodurch seine früheren Beobachtungen vervollständigt werden. Es ist gegenwärtig bekannt, dass zur Bildung des Fuchsins drei Basen sich eignen, nämlich das Anilin und die beiden Toluidine. Diese Basen vermögen, zu je zweien vereinigt, rothe, in Bezug auf ihre physischen Eigenschaften einander identische, in chemischer Hinsicht aber blos isomere Farbstoffe zu bilden. Dagegen ist es bis jetzt nicht gelungen, eine dieser drei Basen für sich allein und der gewöhnlichen Behandlung unterworfen, in „Anilinroth“ umzuwandeln. Dies ist in Kürze der gegenwärtige Standpunkt unserer Kenntnisse über diesen Gegenstand. Der letztere Satz wird jedoch durch des Verf.'s neue Beobachtungen modificirt. Allerdings kann das Anilin, für sich allein, ebenso wenig in Rosanilin umgewandelt werden, wie das Toluidin für sich allein; anders verhält es sich jedoch mit dem Pseudotoluidin. Schon vor drei Jahren fand der Verf., dass das Pseudotoluidin beim Erhitzen mit Arsensäure Anilin giebt, diese Reaktion erfolgt unter den Umständen, wo ein Gemisch von Anilin und Pseudotoluidin sich in Roth umwandelt; es muss daher ein Zeitpunkt eintreten, wo das gebildete Anilin und das noch nicht umgewandelte Pseudotoluidin in den zur Erzeugung der rothen Substanz geeigneten Verhältnissen zugegen sind. Der erste Versuch, dies experimentell nachzuweisen, gab ein negatives Resultat: als Verf. aber später Gelegenheit hatte, auf diesen Versuch zurückzukommen, fand er, dass sich bei längerer Fortsetzung desselben wirklich ein rother Farbstoff bildete, welcher mit der vom Verf. beschriebenen Substanz identisch ist. Die Ausbeute an diesem Farbstoffe beträgt etwa 12 Proc.; die Versuche wurden mit fünf Proben von sehr reiner Base angestellt, welche nach eben so vielen verschiedenen Methoden dargestellt waren. Die Bildung eines dem Rosanilin isomeren Körpers, für welche das Pseudotoluidin alle Elemente liefert, ist eine unzweifelhafte Thatsache; die Arsensäure, bei hoher Temperatur angewendet, ist aber nicht das einzige Agens, durch welches das Pseudotoluidin in Farbstoff umgewandelt werden kann. Auch die atmosphärische Luft vermag diese Umwandlung bei gewöhnlicher Temperatur zu bewirken. Es ist bekannt, dass die Anilin- und Toluidinsalze sich an der Luft rosenroth färben. Als Verf. vor drei Jahren die Anilin- und Toluidin-

1) A. Rosenstiehl, *Bullet. de la soc. industrielle de Mulhouse* 1871 **XXI** p. 217; *Dingl. Journ.* CCIII p. 52.

2) *Vergl. Jahresbericht* 1868 p. 635 u. 636; 1869 p. 564.

salze darstellte, welche ihm als Material zu seinen vergleichenden Untersuchungen über diese Basen dienten, beobachtete er, dass diese Rosafarbe sich nur dann entwickle, wenn kleine Mengen von Pseudotoluidin zugegen seien. Sind die Toluidinsalze ganz rein, so färben sie sich nur langsam und bloß gelb; ebenso verhalten sich die Anilinsalze, welche eine grünlichgraue Färbung annehmen. Auf die freien Basen wirkt die atmosphärische Luft in ähnlicher Weise. Sättigt man reines selbst frisch destillirtes Pseudotoluidin vorsichtig mit einer Säure, so färbt sich die Flüssigkeit in dem Augenblicke, wo vollständige Sättigung eingetreten ist, intensiv fuchsinroth. Dieselbe Erscheinung zeigt sich, wenn man Anilin oder Toluidin, welche eine geringe Menge Pseudotoluidin enthalten, in derselben Weise behandelt. Nach der Beobachtung des Verf.'s erscheint die Färbung besonders schön, wenn man zum Sättigen der Base verdünnte Essigsäure und nicht etwa stärkere Säuren wie Schwefel- oder Salzsäure anwendet; mit diesen letzteren tritt die Färbung genau im Momente der Neutralisirung ein, verschwindet aber auf Zusatz eines weiteren Tropfens Säure sofort und an ihrer Stelle erscheint eine matte bräunlichgelbe Färbung. Diese Eigenschaft des Farbstoffes, in Folge des Zusatzes eines Säureüberschusses in Gelb überzugehen, ist für das Fuchsin charakteristisch. Bei diesen Versuchen ist es unmöglich, die rothe Substanz zur näheren Untersuchung zu isoliren; diese Substanzen besitzen bekanntlich ein so starkes Färbungsvermögen, dass schon unwägbare Mengen hinreichen, um eine sichtbare Wirkung hervorzubringen. Die Schwierigkeit lässt sich aber durch eine einfache Manipulation beseitigen. Man tränkt Baumwollenzeug mit der schwachen Lösung eines Pseudotoluidinsalzes und hängt es an die Luft; nach einigen Stunden färbt sich das Zeug rosenroth und diese Färbung nimmt bis zum anderen Morgen an Intensität zu. Hierauf spült man den Stoff in reinem Wasser, welches die löslichen secundären Produkte, sowie das nicht umgewandelte Salz beseitigt, während der Farbstoff auf der Faser fixirt bleibt. Man kann dann, ohne ihn durch ein Lösungsmittel ab-zuziehen, constatiren, dass er alle Eigenschaften eines Rosanilinsalzes besitzt; der Verf. hat diese charakteristischen Eigenschaften in der nachfolgenden kleinen Tabelle vergleichend zusammengestellt:

*a) Eigenschaften der Rosanilinsalze.*

1. Die verdünnte Lösung der Salze ist rosenroth und theilt diese Färbung dem mit ihr imprägnirten Stoffen mit.

2. Diese Lösungen werden in Folge der Bildung der Base, welche farblos ist, durch die Aetzkalkalien entfärbt.

3. Sättigt man die Flüssigkeit genau mit einer Säure, so erscheint die ursprüngliche Farbe wieder.

4. Durch concentrirte Säuren wird die Lösung in Folge der Bildung eines dreifachsauren Salzes bräunlichgelb gefärbt.

*β) Eigenschaften des auf Baumwollengewebe aus Pseudotoluidin entstandenen rosenrothen Farbstoffes.*

Der Stoff ist rosenroth gefärbt.

Wird ein Tropfen Aetznatron auf den Stoff gebracht, so entfärbt sich derselbe an der betreffenden Stelle.

Spült man den Stoff in schwach angesäuertem Wasser, so tritt die rosenrothe Färbung wieder auf.

Ein Tropfen Salzsäure, auf den rothen Stoff gebracht, erzeugt einen gelben Fleck, welcher mit dem rosenrothen Grunde lebhaft contrastirt.



*α) Eigenschaften der Rosanilinsalze.*

5. Verdünnt man die gelbe Lösung mit Wasser, so erscheint in Folge des Zerfallens des erwähnten Salzes die rosenrothe Färbung wieder.

6. Wird die Lösung mit reducirenden Körpern z. B. mit Zinkstaub gekocht, so entfärbt sie sich unter Bildung von Leukanilin.

*β) Eigenschaften des auf Baumwollgewebe aus Pseudotoluidin entstandenen rosenrothen Farbstoffes.*

Wird der gelbe Fleck mit vielem Wasser gewaschen, so verschwindet er und die rosenrothe Färbung erscheint wieder.

Zinkpulver, in Wasser vertheilt, welches mit Traganth verdickt ist, auf den Stoff aufgedruckt, entfärbt denselben. Man erhält auf diese Weise einen weissen Aetzdruck auf rosenrothem Grunde.

Die vorstehenden Eigenschaften, in Verbindung mit der Identität der Rohstoffe, sind für die Natur des rothen Farbstoffes entscheidend: derselbe ist das Pseudorosanilin. Zu diesen letzteren Versuchen wurde Verf. durch seine Untersuchung über die Ursachen eines Uebelstandes veranlasst, welcher bei der Darstellung des Anilinschwarz häufig eintritt. In dem Falle, welcher des Verf.'s Aufmerksamkeit besonders erregte, waren Abschnitte von verschiedenen Baumwollstoffen aneinander geklebt, dann mittelst der Walze mit einer Farbe für Anilinschwarz bedruckt und zur Entwicklung des Schwarz in einer heissen Kammer aufgehängt worden; mehrere dieser Zeugstückchen, welche vorher vollkommen weiss gewesen waren, zeigten sich nach dem Aufhängen in der heissen Kammer mehr oder weniger intensiv rosenroth gefärbt, andere waren weiss geblieben, und zwar wechselten die weissen Stückchen mit den gefärbten in sehr unregelmässiger Weise ab. Diese Vertheilung der Erscheinung führt zu dem Schlusse, dass bei der Bildung der rosenfarbigen Substanz das Gewebe selbst eine Rolle gespielt haben muss und sofort drängte sich dem Verf. die zweifache Frage auf: 1) welche rosenrothe Substanz bildet sich in den nicht mit Schwarz bedruckten Theilen des Gewebes, und 2) welche Substanz ist in dem Gewebe vorhanden und begünstigt die Bildung der rosenrothen Substanz? Die erstere Frage hat den Verf. nicht lange aufgehalten; die Rosafärbung hatte die grösste Analogie mit derjenigen des Rosanilins und der ihm isomeren Farbstoffe, und die Proben, welche der Verf. vorher beschrieb, haben die Richtigkeit dieser Anschauung sehr bald bestätigt.

Es bleibt nun noch die zweite Frage zu erörtern. Da die rosenrothe Substanz ein Pseudorosanilinsalz ist, so muss der den Baumwollstoff imprägnirende Körper ein Pseudotoluidinsalz gewesen sein. Dies war nun zu beweisen. Wenn man in eine heisse Kammer eintritt, in welcher Anilinschwarz entwickelt wird, so fällt der starke Geruch in derselben auf, welcher die Gegenwart von freien, aus den Geweben sich entwickelnden Basen in der Atmosphäre dieses Raumes anzeigt. Unter diesen Basen befindet sich auch ohne Widerrede Pseudotoluidin, da solches in dem für Schwarz angewendeten Anilin enthalten ist. Diese Dämpfe imprägniren das Gewebe, können sich aber in demselben nur dann fixiren, wenn der Stoff die zur Bildung eines Salzes erforderliche Säure enthält. Dieser letztere Punkt hat sich durch zahlreiche Versuche als begründet herausgestellt. Verf. wählte einen Stoff, der sich beim Aufhängen in der heissen Kammer nicht färbte, imprägnirte die eine Hälfte

desselben mit einer  $\frac{1}{1000}$  Salzsäure enthaltenden Lösung und liess auf das ganze Stückchen nach dem vollständigen Trocknen eine Farbe für Schwarz drucken. Nachdem hierauf das Schwarz entwickelt worden war, zeigte sich der mit Säure getränkte Theil intensiv rosenroth gefärbt, während der nicht imprägnirte Theil weiss geblieben war. Um diesen Versuch noch auffallender zu machen, kann man das angesäuerte Wasser durch Zusatz von 1 Proc. Säure verstärken und auf verschiedene Baumwollstoffe Streifen drucken. Hängt man nun diese Proben mit Stücken auf, welche in Schwarz bedruckt sind, so bildet sich ein ziemlich lebhaftes von dem weissen Grunde deutlich abstechendes Rosa. Die Säure, mit welcher das Gewebe imprägnirt ist, zieht die Pseudotoluidindämpfe an und fixirt sie; in Folge der Einwirkung der Luft auf das entstandene, über eine grosse Fläche verbreitete Salz entwickelt sich das Pseudorosanilin. Um den directen Nachweis zu liefern, dass der Vorgang wirklich in der angegebenen Weise stattfindet, hing Verf. mit angesäuertem Wasser bedruckte Probestückchen in einem Raume auf, in dessen Atmosphäre keine Alkaloiddämpfe enthalten waren, und verflüchtigte in demselben eine kleine Menge Alkaloid; nach Verlauf einiger Stunden hatte sich die rosenrothe Färbung entwickelt. Vorstehende Erscheinung wird also durch die Gegenwart freier Säure in dem Gewebe veranlasst. Ein Säuregehalt in gebleichten Stoffen darf nicht auffallen, denn die Schlussoperation beim Bleichprocesse besteht in der Behandlung mit angesäuertem Wasser und die Menge der im Gewebe zurückbleibenden Säure hängt von der auf das letzte Auswaschen verwendeten Sorgfalt ab. Abgesehen von dieser Ursache, welche wol die wesentlichste ist, können die Zeuge in den Kattundruckereien in manchen Fällen Säure, namentlich Essigsäure, anziehen.

Viele Fachgenossen, mit denen er die im Vorstehenden mitgetheilten Versuche besprach, sagten dem Verf., dass sie das Auftreten der Erscheinung häufig beobachtet haben, wenn Essigsäuredämpfe von sich gebende Stücke neben anderen mit Anilinschwarz bedruckten aufgehängt waren. Nachdem die Ursache nachgewiesen worden, ist auch das Heilmittel angezeigt; jede Operation, durch welche die Säure neutralisirt wird, führt zum Ziele. Auch in dieser Hinsicht ist die industrielle Praxis, wie in so vielen anderen Fällen, der Erklärung der Erscheinung vorgekommen. Gustav Schaeffer hat nämlich beobachtet, dass diese Färbung bei einem Stoffe nicht mehr auftritt, welcher behufs des Krappfärbens einem längeren Passiren durch heisses Wasser, welchem Kreide, Natronwasserglas, Seife oder irgend eine andere alkalische Substanz zugesetzt wurde, unterzogen worden ist. Nach dem Vorstehenden sind mithin die Bedingungen, unter denen die fragliche Erscheinung auftritt, durchaus bestimmte; man kann dieselbe nach Belieben hervorrufen oder verhindern. Verf. kommt jetzt zu einer Modifikation der Erscheinung, deren Erklärung sehr schwierig ist und bei deren Ergründung ihm die chemische Analyse ihre Mitwirkung versagt hat. Beim Aufdrucken von angesäuertem Wasser auf verschiedene Baumwollstoffe beobachtete Verf., dass unter übrigens ganz gleichen Verhältnissen Färbungen auftraten, welche sowohl in Bezug auf Intensität als auf Nüance von einander abwichen. Die Cretones, welche Verf. zu seinen Versuchen verwendete, gaben ihm das reinste

und intensivste Rosa; die Satins (Atlas) färbten sich blasser rosa und die Calico's nahmen ein mit Gelb oder Braun gemischtes Rosenroth an. Diese Form der Erscheinung beweist, dass bei derselben die Substanz des Stoffes selbst in's Spiel kommt. Es fragt sich nun, ob man es hier mit einem fremden Körper zu thun hat, welcher ungeachtet der kräftigen Einwirkung der Bleichoperationen an der Baumwolle haften geblieben, oder ob die Erscheinung von der reinen Pflanzenfaser selbst herrührt, deren verschiedene Organisation sich durch ihre Wirkung auf den Farbstoff kundgiebt. Auf diese letztere Erklärung verfiel Verf. allerdings anfänglich nicht; er wusste zwar, dass Baumwollsorten von verschiedenem Ursprunge beim Färben eine sehr ungleiche Ausgiebigkeit zeigen; Verf. selbst hatte aber noch kein Beispiel davon beobachtet; er forschte daher nach, welche der gebleichten Faser zufällig anhaftende Substanz die Bildung des rosenrothen Farbstoffes möglicherweise durch ihre Gegenwart begünstigen oder verhindern könne. Verf. imprägnirte die verschiedenen Gewebe mit den in der rohen Baumwolle enthaltenen Stoffen, wie Fetten, harzigen, stickstoffhaltigen Körpern, sowie mit den Chemikalien, welche beim Bleichen mit derselben in Berührung kommen. Speciell experimentirte Verf. mit Colophoniumseife, deren Harz Verf. durch verschiedene Verfahrungsarten fixirte. Die Resultate, welche Verf. erhielt, waren sämmtlich negativer Art, weshalb Verf. hier auf die Einzelheiten dieser Versuche nicht näher eingeht, sondern nur einen derselben anführt, welchen er als überzeugend betrachtet. G. Schaeffer stellt dem Verf. Proben von roher Baumwolle, sowie von Baumwollstoff zur Verfügung, welche nach jeder Operation des Bleichprocesses von den Stücken abgeschnitten worden waren; Verf. hatte damit also die ganze Sammlung der in der Gespinnntfaser enthaltenen und vor und bei dem Weben in dieselbe eingeführten Stoffe. Das angesäuerte Wasser, welches Verf. auf alle diese Proben drucken liess, brachte auf denselben, als sie wie zur Entwicklung des Schwarz in einem warmen Raume aufgehängt wurden, dieselbe Färbung hervor. Verf. glaubt daher nicht, dass die verschiedene Ausgiebigkeit, welche man bei verschiedenen Stoffen beobachtet, von einer fremdartigen Substanz herrühre; sie sei von der Baumwolle selbst bedingt.

Es bleibt nun noch ein Punkt zu untersuchen, welcher namentlich in wissenschaftlicher Beziehung von Interesse ist, nämlich ob die Hauptrolle bei dem Pseudorosanilin bei gewöhnlicher Temperatur in der That dem Pseudotoluidin zuzuschreiben sei. Diese Ueberzeugung hat Verf. weiter oben ausgesprochen; Verf. sucht dieselbe nun zu rechtfertigen. Verf. druckte auf Cretonne Streifen mit verdickten Auflösungen der salzsauren Salze der drei Basen (aus deren Gemenge die im Handel vorkommenden Aniline bestehen). Die zu diesen Versuchen benutzten Salze waren dieselben wie die, welche ihm im Jahre 1868 zur Bestimmung der für diese Basen charakteristischen Farbenreaktionen gedient hatten; auf ihre Darstellung war eine besondere Sorgfalt verwendet worden. Die Toluidinstreifen färbten sich gelb; das Pseudotoluidin gab die rosenrothe Färbung, durch welche es charakterisirt wird. Was das Anilin betrifft, so färbte es sich zu des Verf.'s Verwunderung wie das Pseudotoluidin. Die Färbung war ganz die gleiche und der Farb-

stoff besass alle Eigenschaften des Pseudorosanilins. Bekanntlich giebt Anilin für sich allein bei Anwendung der gewöhnlichen Verfahrungsarten kein Roth und es lässt sich auch nicht wol begreifen, dass es Roth zu geben vermag, wenn man seine Zusammensetzung und diejenige seines Farbstoffes in Betracht zieht. Verf. nahm daher auch keinen Anstand, die erwähnte Färbung der Gegenwart einer im Anilinsalze zurückgebliebenen geringen Menge Pseudotoluidin zuzuschreiben. Er unterwarf den noch in seinem Besitze befindlichen Rest von Anilinsalz (Oxalsäuresalz) viermal hinter einander einer gestörten Umkrystallisirung, in der Hoffnung, es auf diese Weise reinigen zu können; dann wandelte Verf. es in salzsaures Salz um, und imprägnirte mit der Lösung desselben Proben von Cretonne; die Rosafärbung entwickelte sich. Nun machte Verf. einen Versuch mit aus Indigo dargestelltem Anilin, welches allgemein als reines Präparat gilt. Aber wider Erwarten entwickelte sich auch bei diesem Versuche die rosenrothe Färbung und zwar mit einer solchen Intensität, dass, wenn man dieselbe einem Gehalte von Pseudotoluidin zuschreiben wollte, von letzterem nicht bloss Spuren, sondern wenigstens einige Tausendtheile zugegen sein müssten. Es ist auch in der That nicht schwierig, die Gegenwart von Pseudotoluidin im Indiganilin nachzuweisen. Hierzu braucht man nur die beim Destilliren zuletzt übergehenden Antheile mit Wasser zu schütteln und diese wässrige Lösung mit Aether, Chlorkalk und dann mit angesäuertem Wasser zu behandeln, worauf die Flüssigkeit die für das Pseudotoluidin charakteristische prachtvolle Färbung zeigt. Da diese Thatsache in Hinsicht auf die chemische Constitution des Pseudotoluidins von Interesse ist, so war dem Verf. ihre Bestätigung von Wichtigkeit. Perrey stellte auf des Verf.'s Veranlassung eine gewisse Menge Indiganilin dar; in diesem Präparate, sowie in einer anderen seit Jahren aufbewahrten Probe fand Verf. einen Gehalt an Pseudotoluidin. Da die Thatsache dadurch ausser Zweifel gestellt war, so suchte Verf. dieses Anilin zu reinigen, indem er dazu die verschiedene Löslichkeit der Oxalsäuresalze beider Basen in Aether benutzte. Verf. verwandelte 22 Grm. Indiganilin in Oxalsäuresalz, löste dieses in einer geringen Menge kochenden Alkohols und fällte durch 500 Grm. Aether. Diese Operation wiederholte Verf. viermal; zuletzt verblieben 12 Grm. oxalsäures Anilin, welches, in salzsaures Salz umgewandelt, auf Baumwollzeug eine noch deutlich unterscheidbare Rosafärbung gab, die jedoch eine geringere Intensität hatte als die vorher beobachtete. Es ist dem Verf. demnach schliesslich nicht gelungen, ein Anilin zu erhalten, welches die Färbung nicht veranlasst, aber nach dem im Vorstehenden Mitgetheilten sowie nach Allem, was über diesen Gegenstand bis jetzt bekannt ist, nimmt Verf. an, dass das reine Anilin keine Färbung geben würde. Die beschriebene Farbenerscheinung scheint die empfindlichste Reaktion des Pseudotoluidins zu sein; ihre Empfindlichkeitsgrenze ist dem Verf. aber unbekannt. Es sei ihm gestattet, sie mit derjenigen der Spectralanalyse zu vergleichen, wenn man dies zulässig erachtet, so begreift man, dass es unmöglich ist, mittelst wiederholter Umkrystallisirungen ein Produkt darzustellen, welches keine Reaktion auf Pseudotoluidin mehr giebt. Bekanntlich ist es unmöglich, ein Gemenge von Natron- und Kalisalzen durch Umkrystallisiren so zu trennen, dass das

Kalialsalz die charakteristische gelbe Natronlinie nicht mehr zeigt; die Reinheit der reinsten Produkte ist nur eine relative; die absolute Reinheit bildet eine Grenze, welche die fortschreitende Wissenschaft unablässig zu erreichen strebt.

Die in vorliegender Arbeit mitgetheilten Thatsachen lassen sich in folgende Sätze zusammenfassen: 1) Pseudotoluidin für sich allein mit Arsensäure bei 170° C. erhitzt, wandelt sich theilweise in Pseudorosanilin um. 2) Dieselbe Umwandlung findet bei gewöhnlicher Temperatur statt, wenn Pseudotoluidin für sich oder wenn seine Salze der Einwirkung der Luft ausgesetzt werden. 3) Dieses Verhalten bildet die empfindlichste Farbenreaktion des Pseudotoluidins; sie wird durch die Gegenwart von Toluidin sowenig, wie durch die von Anilin gehindert. 4) Die Bildung von Pseudorosanilin auf den Zeugen kommt bei der Fabrikation von Anilinschwarz häufig vor, sie bildet einen grossen Uebelstand. 5) Durch trockene Destillation des Indigo's mit Alkali erhält man ein Gemisch von Anilin und Pseudotoluidin.

Armand Müller<sup>1)</sup> schildert eine Methode der Werthbestimmung der Anilinfarben, deren Grundlage ist die Fixirung der zu prüfenden Farbe auf einer Glasplatte mit Hülfe von Collodium als dünnes lasirendes Häutchen, behufs Vergleichung desselben mit dem Normalpigment derselben oder einer ähnlichen Nüance. Eine solche Schicht, wenn sie nach nachstehenden Verhältnissen, die sich nach langen Versuchsreihen als die günstigsten erwiesen haben, dargestellt wird, ermöglicht die kleinsten Differenzen zwischen zwei und mehreren Farbstoffen auf's Schärfste zu erkennen. Für alle Versuche muss ein gleichbleibendes „Normalcollodium“ angewendet werden, um Schichten zu erzeugen, die an und für sich egal sind und genau dieselben Dimensionen bezüglich Dicke wie alle anderen haben; denn offenbar erzeugt ein dickflüssiges Collodium mit derselben Menge Farbstoff weit dunklere Schichten, wie ein mehr äther- oder alkoholhaltiges, also dünneres. Die Möglichkeit einer klaren Haut und folglich einer Vergleichung hängt ferner ab von dem Verhältniss des Alkohols zur Quantität der Collodiumwolle einerseits und andererseits von demjenigen zwischen Alkohol und Farbstoff. Bei zu wenig Weingeist scheidet sich nämlich das Pigment krystallisirt aus, was auch bei zu dünnem Collodium überhaupt eintritt, und die Fläche wird undurchsichtig. Ist dagegen zu viel vorhanden, so kann, wenn das Pyroxylin nicht sehr löslich ist, leicht eine flockenartige Ausscheidung des Collodium mit dem allmäligen Verdampfen des Aethers stattfinden, was die Schicht zur Vergleichung ebenfalls untauglich macht. Es dürfte sich vielleicht mit grösserm Vortheil an Stelle der gewöhnlichen Collodiumwolle Sutton's Alkolen, das in absolutem Weingeist löslich ist, anwenden lassen; doch hat Müller darüber keine Versuche angestellt. Das Normalcollodium wird bereitet durch Lösen von 12 Grm. bester Schiessbaumwolle (Pyroxylin), in 600 Kubikcentim. Aether und Zufügen von 350 Kubikcentim. Weingeist vom spec. Gew. 0,8156 (96 Proc. Tr.). Man bewahrt die Solution in einem,

1) Armand Müller, Reimann's Färberzeit. 1871 Nr. 38 p. 298; 41 p. 325; 44 p. 348; 46 p. 363; Dingl. Journ. CCII p. 458; Deutsche Industrieszeit. 1871 p. 464; Chem. Centralbl. 1872 p. 40.

nach Art der Gay-Lussac'schen Bürette construirten Glasgefäß im Dunkeln sorgsam auf, um jede Zersetzung oder Verdampfung von Aether und Alkohol, wodurch der Titer der Lösung gestört würde, während und nach dem Gebrauch zu verhindern. Zur Intensitätsbestimmung aller (spritlöslichen) Farbstoffe, z. B. eines gelblichen, krystallisirten Fuchsin, eines Teiges oder einer Lösung derselben Nüance verfährt man folgendermaassen: Man nimmt aus einer früheren Sendung krystallisirten Farbstoffes, von welchem die Erfahrung gezeigt hat, dass sie in jeder Hinsicht den Zwecken der Färberei diene, eine kleine Probe heraus, wiegt genau 0,2 Grm. von derselben ab und bringt sie in ein ca. 120 Kubikcentim. haltendes und mit einem gut eingeschliffenen Glasstöpsel verschliessbares Gefäß. Hierauf lässt man etwas rasch aus einer Gay-Lussac'schen Bürette genau 100 Kubikcentim. Normalcollodium in dasselbe einfließen und schüttelt, indem man das Fläschchen mit dem Stöpsel deckt, einigemal tüchtig um. Die Lösung darf nicht durch Wärme unterstützt werden. Dass die Operation beendet ist, erkennt man leicht mittelst eines Glasspatels, den man nach Verlauf von einer halben Stunde (um Verlust zu vermeiden) am innern Boden des Gefäßes reibt und dann herauszieht. Die Lösung wird dann rasch auf den obern Rand einer überall gut gereinigten und klaren Glasplatte gegossen. Damit die Schichten sich bei allen Versuchen genau gleich dick anlegen, lässt man die Tafel zweckmässig auf der Seite eines hölzernen Prisma's ruhen, dessen Basis, um einen constanten Neigungswinkel ( $60^\circ$ ) gegen die Tischplatte zu erzielen, ein gleichseitiges Dreieck bildet, und, auf den Arbeitstisch aufgeschraubt, dachartig anzusehen ist. Zum Abfluss der im Ueberfluss aufgegossenen Mischung gräbt man längs den beiden Seiten des Prisma's Rinnen in den Tisch ein, welche, an einzelnen Stellen durchbohrt, die Flüssigkeit in darunter befestigte Gefässe leiten. — Nachdem die Haut vollkommen angetrocknet ist, wird ein regelmässiger Theil derselben auf der Glasplatte reservirt, indem man das Uebrige mit einem feuchten Tuch leicht wegwischt. Die Normalfläche für gelbliches Fuchsin ist mit diesen Operationen zur Vergleichung mit anderen Schichten fertig.

Auf ganz dieselbe Weise werden eventuell Normaltafeln aus krystallisiertem Violett (Jod- und Spritviolett), Blau, Grün (nur in höchst concentrirtem Zustand), Phosphin, Vesuvium, Nigros in den verschiedenen Anilinbrauns, aus „La Phénicienne“ (Rothlein), Corallin, Safranin, Rouge coquelicot, African Red, und aus allen anderen Anilinfarben, die in Weingeist löslich sind, dargestellt. — Pikrinsäure und Dinitronaphtylsäure (Martiusgelb) können mit der Collodiummethode nicht bestimmt werden; denn sie krystallisiren während des Trocknens der Schicht aus. Die Normalplatten halten sich im Dunkeln und von schädlichen Ausdünstungen unberührt, lange Zeit ohne sich zu verändern; sie müssen indessen dennoch sehr sorgfältig behandelt werden, und ist daher stets vorzuziehen, den krystallisirten Normalfarbstoff vorrätig zu halten und die Platte jedesmal vor Untersuchung eines Farbstoffs frisch zu bereiten, d. h. wenn monatlich nur 1 bis 2 Proben zu machen sind. Die Schichten unbrauchbar gewordener Tafeln entfernt man leicht mit einem in concentrirte Schwefelsäure getauchten Bürstchen.

Es kommt den Consumenten von Anilinfarben häufig vor, dass eine nach Muster beordnete Farbstoffsendung von weit geringerer Qualität ist, als man hätte nach dem Muster erwarten sollen; ebenso differiren nicht selten grössere Bezüge unter sich. Um das fragliche Pigment zu untersuchen, wägt man von demselben genau so viel ab, als oben bei Fuchsin angegeben, nämlich 0,2 Grm., bringt diese Menge in ein ebenfalls 120 Kubikcentim. haltendes, gut verschliessbares Glasgefäss und lässt 50 Kubikcentim. Normalcollodium einfließen. Bis die völlige Lösung erreicht ist, wird einige Male tüchtig umgeschüttelt. Es ist nun klar, dass wenn der Farbstoff denselben Gehalt hat wie der normale, es noch 50 Kubikcentim. Normalcollodium bedarf, um eine ebenso helle Platte wie die des letztern zu geben; im andern Fall wird die Zahl der Kubikcentimeter, welche bis zur Erreichung der Normalintensität noch auslaufen müssen, plus 50 Kubikcentim. (d. h. der Lösungsmenge) direct proportional sein der Intensität, resp. dem Werth des Farbstoffes gegenüber demjenigen der Normalplatte, und ihn procentisch angeben, ähnlich wie dies bei den verschiedensten alkalimetrischen und acidimetrischen Proben ebenfalls geschieht.

Das Safranin <sup>1)</sup> ist ein zuerst von einem französischen Chemiker dargestellter Farbstoff, welcher jetzt von Rudolph Knosp in Stuttgart fabricirt und in den Handel gebracht wird. Dieser Farbstoff kann nach allen bisher gemachten Erfahrungen den Safflor, welcher immer theurer und schlechter wird, für alle Anwendungen gänzlich ersetzen. Das Safranin — der Name ist von der französischen Bezeichnung des Safflors: „*Safranum*“ abgeleitet — gehört zu den Anilinfarbstoffen und kommt in Form eines dicken, bronzeschimmernden Teiges in den Handel. Es ist in warmem Wasser vollkommen löslich und besitzt eine grössere Beständigkeit gegen chemische Agentien, als die übrigen Anilinfarben. Es zeigt in dieser Hinsicht grosse Aehnlichkeit mit Perkin's Violett. Es ist ein substantives, also die animalische Faser direct färbendes Pigment. Die Ausgiebigkeit desselben ist sehr bedeutend. 1 Pfd. Safranin färbt ca. 50 Pfd. Baumwolle in einem dunklen Safflor-Rosa von schöner Farbe und grosser Lebhaftigkeit; dieselbe Quantität Farbstoff ist zur Färbung von 8 Pfd. Seide ausreichend. Die Färbekraft des Safranins ist also etwa drei Mal so gross, als die des Safflor-Carmins. Auch auf Wolle lässt sich mit dem Farbstoff ohne Weiteres in derselben Art, wie man mit Fuchsin färbt, eine hübsche rosa Farbe erzielen, welche dem mit Fuchsin gefärbten Rosa an Zartheit voransteht. Was die praktische Anwendung des Farbstoffes anbelangt, so wird er einfach in kochendem Wasser, und zwar in möglichst viel desselben, aufgelöst, und die Lösung sorgfältig filtrirt. Die so erhaltene Lösung kann direct für die Seidenfärberei benutzt werden, indem man einfach in einem Seifenbade unter Zusatz der Safraninlösung ausfärbt. Die Baumwolle bedarf natürlich einer Beizung. Man bringt die in einem Seifenbade gereinigte und ausgewaschene

1) Reimann's Färberzeit. 1871 Nr. 5 und 6 p. 34; 41 p. 323; Dingl. Journ. CXCI p. 332; CCII p. 307; Polyt. Centralbl. 1871 p. 331; 1872 p. 78; Deutsche Industriezeit. 1871 p. 456.

Baumwolle zwei Stunden lang auf ein kaltes Bleizuckerbad von 40° B. Hierauf wird abgerungen und die Waare 58° C. warm auf Seife gestellt, dann gewaschen und in einer 64° C. warmen Flotte, welcher man nach Bedürfniss von der Safraninlösung zufügt, ausgefärbt. Auf diese Weise erhält man ein gelbliches Rosa, in dunklerer Nüance Cerise. Um Ponceau zu färben, muss man die Baumwolle vor dem Beizen mit Curcuma grundiren. Nach neueren Notizen hat sich das Safranin als Surrogat des Safflors in der Baumwoll- und Seidenfärberei seit einiger Zeit bereits völlig eingebürgert. Man erfährt jetzt etwas Näheres über die Darstellung dieses interessanten Farbstoffs. In einem passenden Gefäss erhitzt man eine Mischung von 2 Th. salpetrigsaurem Anilin und 1 Th. Arsensäure 5 Minuten lang auf 80 bis 120° C. Der Inhalt des Gefässes wird darauf in kochendes Wasser gegossen, und die Lösung mit Kalk neutralisirt. Die Flüssigkeit nimmt dabei eine klare, prächtig rothe Farbe an. Man lässt sie kurze Zeit stehen und filtrirt dann sorgfältig durch Wollenfilter. Die filtrirte Flüssigkeit wird mit Kochsalz gefällt, indem man dieses in der Flüssigkeit auflöst. Man nimmt etwa die fünffache Quantität des angewendeten salpetrigsauren Anilins. Nach kurzer Zeit schlägt sich das Safranin nieder, welches man dann auf einem Filter sammelt, abtropfen lässt und ausdrückt. Es ist damit zum Verkauf fertig. Das salpetrigsaure Anilin, welches zur Darstellung des Safranins dient, erhält man leicht durch Einleiten von salpetriger Säure in Anilinlösung. In einem Kolben erhitzt man Stärke mit Salpetersäure, wobei unter Bildung von Oxalsäure rothe Dämpfe entstehen, welche man in eine Mischung von Anilinöl, Wasser und Salz (?) leitet. Das Anilinöl wird dabei in salpetrigsaures Anilin übergeführt und die völlige Umwandlung desselben in dieses Salz ist an der Umwandlung der hellbraunen Farbe der Flüssigkeit in ein tiefes Kastanienbraun leicht erkennbar. Man wäscht einige Male mit Wasser und kann es dann direct zur Fabrication benutzen.

R. Pinkney<sup>1)</sup> liess sich für England ein Verfahren der Darstellung von Anilinfarben patentiren. Dasselbe bezieht sich auf die Produktion von Grün, Purpur und ganz besonders Schwarz aus Anilin und besteht im Behandeln von Anilinsalzen mit einem Nickelsalz, anstatt mit einem Salz oder einer Verbindung von Kupfer, in Verbindung mit irgend einem Oxydationsmittel. Die nach dieser verbesserten Methode gewonnene Farbe kann für die mannigfaltigsten Zwecke, wie Färben, Drucken, Schreiben oder Markiren von Wolle, Leinen, Seide, Leder, Stroh, Holz, Federn u. s. w., benutzt werden.

O. Follenius<sup>2)</sup> hat das Cerise qualitativ untersucht und gefunden, dass der sich in mässig starker Salzsäure mit rothbrauner Farbe lösliche Theil wesentlich unreines Rosanilin ist, entweder freies oder mit Salzsäure verbundenes.

1) R. Pinkney, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1871 p. 172; Dingl. Journ. CC p. 245; Polyt. Centralbl. 1871 p. 467; Polyt. Notizbl. 1871 p. 192.

2) O. Follenius, Monit. scientif. 1871 p. 680.



P. Holland<sup>1)</sup> liess sich ein Verfahren der Darstellung von Anilinviolett (für England) patentiren. Rosanilin wird mit Jod- oder Bromkalium, Schwefelsäure und Holzgeist 3 Stunden lang bei 120—130° C. digerirt, hierauf das Gemisch mit etwas Kali bis auf 100° erhitzt, doch nur bis auf 200°. Nach dem Abdestilliren wird der Rückstand mit Wasser ausgewaschen, dann in Salz- oder Essigsäure gelöst und die Lösung zu einem Brei eingedampft. Das so erhaltene Violett ist in Wasser löslich.

H. Grothe<sup>2)</sup> giebt eine Zusammenstellung der Arbeiten über die Industrie der Jodfarben, die bezüglich des enormen Jodverbrauches bei der Bereitung des Jodgrüns und Jodvioletts viel Interessantes enthält.

A. W. Hofmann und C. A. Martius<sup>3)</sup> veröffentlichen einen längeren Aufsatz über die Methylierung der Phenylgruppe im Anilin, die auch für die Industrie von Wichtigkeit zu werden verspricht. Die Arbeit, die bis jetzt schon die Basen Dimethylanilin, Dimethyltoluidin, Dimethylxylydin, Dimethyleumidin und Dimethyleymidin geliefert hat, wird fortgesetzt.

H. N. Draper<sup>4)</sup> hat eine längere Abhandlung veröffentlicht über die Theerfarben, die indessen nur eine Zusammenstellung ist von längst bekannten Thatsachen. Eine Arbeit ähnlicher Art hat F. A. Abel<sup>5)</sup> publicirt.

Eine eigenthümliche Verfälschung von Anilinfarben hat M. Reimann<sup>6)</sup> beobachtet. In einem Anilinbraun nämlich, das zu weniger als  $\frac{1}{3}$  des üblichen Preises verkauft wird, liessen sich schon mit blossen Auge krystallähnliche, längliche Stücke wahrnehmen, welche, genau so gefärbt wie die übrige stückige Farbstoffmasse, an und für sich zu keinem Verdacht Anlass gaben. Kochte man diese Stücke mehrmals mit heissem Alkohol, so blieb diese schliesslich farblos, während die vermeintlichen Krystalle an Gestalt und Grösse durchaus nichts verloren. Es ergab sich dann, dass diese Stücken aus gestossener Holz- oder Braunkohle bestanden, die, mit der Lösung des Farbstoffes stark imprägnirt, sich auf den ersten Blick von der eigentlichen Farbstoffmasse nicht unterscheiden lassen. Beim Gebrauch wird der Färber diese Art Fälschung schwer wahrnehmen können, da er sich Farbstofflösungen macht und diese filtrirt. Die Kohlestückchen bleiben dabei im Rückstand, welchen ja die geringen Anilinfarbstoffe sämmtlich lassen, und man muss gestehen, dass diese Art der Verfälschung wirklich sinnreich ist. Die Wahrnehmung derselben ist dadurch möglich, dass man die Farbstoffmasse auf Papier ausbreitet und nach diesen Stückchen sucht,

1) P. Holland, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1871 p. 856; Dingl. Journ. CCIII p. 78; Deutsche Industriezeit. 1871 p. 478; Polyt. Centralbl. 1871 p. 1569.

2) H. Grothe, Grothe's Musterzeit. 1871 Nr. 20 p. 355; Chem. Centralbl. 1871 p. 791.

3) A. W. Hofmann u. C. A. Martius, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1871 p. 742.

4) H. N. Draper, Chemic. News 1871 Vol. XXIV Nr. 604 p. 296; 605 p. 307; 606 p. 5.

5) F. A. Abel, Monit. scientif. 1871 p. 675.

6) M. Reimann, Färberzeit. 1871 Nr. 9 p. 66; Dingl. Journ. CXCIX p. 314; Polyt. Centralbl. 1871 p. 404; Deutsche Industriezeit. 1871 p. 96.

dieselben sammelt, und nun so lange mit heissem Alkohol behandelt, bis die letzte Quantität Alkohol ungefärbt bleibt. Das lebhaft Verbrennen der Körperchen, zum Theil mit russender Flamme, giebt dann den sicheren Beweis von dem Vorhandensein des Holzes oder der Kohle, wenn dies noch nicht durch das Abfärben derselben, sowie mit dem Auge erkenntlich ist. Natürlich wird eine Beimischung von gepulverter Kohle noch schwerer zu entdecken sein, und diese mag oft genug vorkommen. Das sicherste Mittel, sich nachhaltig vor dergleichen Verfälschungen zu sichern, ist neben dem Festhalten an reellen Lieferanten die Vergleichung der Intensität der Lösungen eines zu kaufenden und eines anerkannt guten Farbstoffes derselben Art, dessen Preis man kennt. Wird eine solche Vergleichung mit gehöriger Umsicht und unter Berücksichtigung aller Nebenumstände ausgeführt, so kann von einem Uebervorthen, selbst bei verfälschter Waare darum nie die Rede sein, weil es dann möglich ist, den Preis eines Farbstoffes ganz genau nach seiner Brauchbarkeit festzustellen.

Die Herstellung des schon seit längerer Zeit im Kattundruck als schöne intensive und ausserordentlich ächte Farbe angewendeten Anilinschwarz ist mit gewissen Umständen und Manipulationen verknüpft, welche für kleineren Betrieb die Anwendung desselben häufig erschweren oder unmöglich machen. Es ist daher als bedeutender Fortschritt anzusehen, dass es in neuerer Zeit den Gebrüdern Heil & Co.<sup>1)</sup> (in Berlin) gelungen ist, ein Anilinschwarz herzustellen, welches nur mit Albumin angerieben und verdickt zu werden braucht, um sofort eine Druckfarbe zu liefern, welche nach dem Dämpfen vollkommen ächt ist und ein schönes und tiefes Schwarz liefert. Natürlich wird das Schwarz um so ächter sein, je mehr Albumin man in die Masse hineingenommen hat. Das Albumin dient hier in derselben Weise zur Befestigung wie bei Ultramarin, Vert Guignet und anderen Körperfarben, d. h. es schliesst die Farben in sich ein und hält es nach seiner Coagulation durch den Dampf vollkommen an der Faser fest. Bei kleinem Betriebe für Handdruck u. s. w. ist die Herstellung von Anilinschwarz, wie dasselbe auf der Faser selbst erzeugt wird, manchmal auch die Herstellung von Dampf- und Tafelschwarz zu umständlich und in vielen Fällen nicht lohnend. In allen solchen Fällen wird der Drucker gut thun, dieses Anilinschwarz mit Albumin aufzudrucken. Er bekommt ohne Mühe ein gleichmässiges, tiefes und hinlänglich ächtes Schwarz und kann die Druckmasse in kleinster Menge herstellen. Auch für grossen Betrieb wird es sich häufig empfehlen, die Farbe in Anwendung zu bringen, besonders mit anderen Applicationsfarben zusammen, und selbst als Stempelfarbe für Wäsche u. dgl., dürfte sich das neue Anilinschwarz besonders gut eignen.

A. Müller<sup>2)</sup> (in Zürich) macht Mittheilungen über Anilintusche. Der Verf. hat einen, dem Anilinschwarz von Gebrüder Heyl und Comp. in

1) Reimann's Färberzeit. 1871 Nr. 7 p. 50; Polyt. Centralbl. 1871 p. 405; Deutsche Industriezeit. 1871 p. 76.

2) A. Müller, Chem. Centralbl. 1871 p. 288; Färber-Zeit. 1871 Nr. 7; Dingl. Journ. CCI p. 363; Polyt. Centralbl. 1871 p. 725; Polyt. Notizbl. 1871 p. 212; Deutsche Industriezeit. 1871 p. 256; Chemic. News 1871 Nr. 620 p. 180.

Berlin ähnlichen, vielleicht damit identischen Farbstoff dargestellt und das Verfahren des Aufdruckens desselben mit Albumin etc. schon seit etwa zwei Jahren mit Vortheil in einer Kattundruckerei in Anwendung gebracht, aber auch einige Nachtheile der Methode bemerkt, hauptsächlich in der grossen Menge des theuern Verdickungsmittels liegend, welche nothwendig ist, um den Farbstoff ächt genug zu fixiren. Der Teig wird auf folgende Weise dargestellt: Es werden 20 Gramm chloresaures Kali, 80 Gramm schwefelsaures Kupfer, 16 Gramm Chlorammonium und 40 Gramm salzsaures Anilin in 500 Kubikcentim. Wasser gelöst. Die Mischung wird auf etwa 60° C. erwärmt und dann vom Wasserbade abgesetzt. Nach 2 bis 3 Minuten bläht die Lösung sich auf, und indem sie sehr leicht übersteigt, stösst sie Dämpfe aus, die ähnlich dem Trichlornitroform riechen und die Respirationsorgane stark afficiren. Sollte nach Verlauf von einigen Stunden die dick gewordene Mischung noch nicht ganz schwarz sein, so wird nochmals bis auf 60° erwärmt, wobei man sich möglichst vor den immer noch stark sich entwickelnden Gasen schützen muss. Der Teig wird nun einen bis zwei Tage lang an einen freien Ort gestellt, hierauf lange und sorgfältig ausgewaschen, bis sich im Filtrate keine Salze mehr nachweisen lassen, und mit etwa 50 Procent Trockengehalt vom Filter weggenommen, wo er alsdann eine tief kohlschwarze, zähe Masse darstellt. Eine etwas mehr bläulichschwarze Nuance wird erhalten durch Anwendung einer am besten durch Auflösen von 20 Grm Wasserblau in 1 Liter Wasser erhaltenen Anilinblau-Solution als letztes Waschwasser. Das Filtrat wird, wenn es noch unabsorbirtes blaues Pigment enthält, aufgehoben. Der so erhaltene Teig stellt nun den oxydirten Farbstoff dar. Er wird, je nach dem Gebrauch, sogleich mit der nöthigen, etwas grossen Menge Albumin verdickt, aufgedruckt und stark gedämpft, oder, damit das völlige Austrocknen verhindert sei, in verschlossenen Blechbüchsen aufbewahrt. Der getrocknete Farbstoff ist ein intensiv schwarzes, glanzloses, zartes Mehl und besitzt, unter der Luftpumpe noch vollends von aller adhärennden Feuchtigkeit befreit, die Zusammensetzung  $C_{12}H_{14}N_2O_{11}$ , welche der Verf. vorläufig nur empirisch giebt, sich vorbehaltend, später Eingehenderes über die chemische Constitution dieses Körpers mitzutheilen. Die Verwendung dieses Farbstoffes dürfte bei dessen Intensität und Billigkeit (man erhält aus obigem Ansatz 50 bis 60 Grm. festen Farbstoff) eine grosse werden; als Teig zum Druck auf Baumwolle und Leinwand; als getrocknetes Pulver mit mehr oder weniger Gummilösung versetzt, giebt er eine der besten chinesischen Tusche gleich kommende Farbe und hat vor dieser die oft gewünschte Eigenschaft voraus. bei Anwendung von wenig Gummi auf dem Papier nicht zu glänzen, ohne deswegen abfärbend zu sein. Diese Anilintusche lässt sich leicht in Formen pressen und würde ein gutes Surrogat für chinesische Tusche abgeben. Mit trocknenden Oelen vermischt, wird sie sich auch ohne Zweifel als Maler- und Stempelfarbe, sowie zum Zeichnen der Wäsche anwenden lassen.

2) *Phenol- und Kresolfarben.* Church <sup>1)</sup> ermittelte eine Methode der

<sup>1)</sup> Church, Chem. News 1871 Nr. 620 p. 173; Dingl. Journ. CCII p. 280; Polyt. Centralbl. 1871 p. 1562.

Darstellung von reiner Carbolsäure<sup>1)</sup>. Ein Pfund der besten, im Handel vorkommenden Carbolsäure (Verf. benutzte Calvert's weisse krystallisirte Säure) wird in 20 Pfund kaltes destillirtes Wasser gebracht, wobei man darauf zu achten hat, dass nicht skumtliche Säure in Lösung übergeht. Bei Anwendung eines guten Präparates bleiben nach von Zeit zu Zeit wiederholtem Umschütteln zwei bis drei Unzen der Säure auf dem Boden des benutzten Gefässes zurück, — genug um alle Verunreinigungen darin anzusammeln. Bei Benutzung einer Säure von schlechter Qualität muss man weniger Wasser oder mehr Säure anwenden. Die erhaltene wässerige Lösung wird mit einem Heber abgezogen und nöthigenfalls durch schwedisches Papier filtrirt, bis man sie vollkommen klar erhält, dann wird sie in einen hohen Cylinder gegossen, mit gepulvertem reinem Kochsalze versetzt und so lange umgerührt, bis sich von diesem nichts mehr löst. Nach ruhigem Stehen schwimmt der grösste Theil der Carbolsäure als eine gelbe ölige Schicht auf der Salzlösung und braucht nun blos mittelst eines Hebers oder einer Pipette abgehoben zu werden, worauf sie zur Benutzung fertig ist. Da sie 5 Proc. und mehr Wasser enthält, so krystallisirt sie in der Regel nicht; man kann aber ihre Krystallisation bewerkstelligen, wenn man sie in eine Retorte bringt und aus derselben mit etwas Kalk destillirt. Der bis ungefähr 185° C. übergegangene Antheil zeigt bei gewöhnlichen Temperaturen kaum einen Geruch, höchstens riecht diese Säure schwach nach Geraniumblättern und Verf. hat diese merkwürdige Eigenschaft benutzt, um den der absolut reinen Carbolsäure eigenthümlichen schwachen Geruch zu maskiren, indem er derselben per Unzenmaass vier Tropfen französischen Geraniumöles zufügte; durch diesen Zusatz wird überdies die reine krystallisirte Säure verflüssigt. Das beschriebene Verfahren ist allerdings mit einem beträchtlichen Verlust an Material verbunden; man kann aber die zurückbleibende Salzlösung der Destillation unterwerfen und dadurch einen zweiten Antheil reiner Carbolsäure gewinnen, welche ein sehr angenehmes und wirksames Desinfections- und Desodorisationsmittel für den Hausgebrauch bildet.

Die reine Carbolsäure wird in 230 Theilen Wasser gelöst als Gurgelwasser, in 25 Theilen Wasser gelöst zum Auspinseln des Schlundes angewendet; mit 50 Theilen Wasser verdünnt, wird sie mittelst eines Zerstäubers als Carbolsäureregen benutzt. Mit Olivenöl oder einem anderen fetten Oele (1 : 25) oder mit Glycerin vermischt, lässt sie sich zum Verbinden von Wunden und Geschwüren benutzen.

Auch N. P. Hamberg<sup>2)</sup> theilt einige Beobachtungen über Carbolsäure mit. Derselbe war nämlich in den Stand gesetzt, aus der Fabrik F. C. Calvert's in Bradford bei Manchester die Säure chemisch rein zu erhalten

---

1) Ueber medicinische Anwendungen der Carbolsäure verbreitet sich H. Hager (Dingl. Journ. CCII p. 548), über technische Verwendungen derselben E. Sommer (Deutsche Industriezeit. 1871 p. 4; Polyt. Centralbl. 1871 p. 664; Chem. Centr.

und diese reine Säure mit der gewöhnlich im Handel vorkommenden zu vergleichen. Die reine Carbolsäure (Calvert's *Acid. carbolic.* Nr. 1) bildet eine krystallinische Masse von farblosen, nadelförmigen Krystallen. Geruch kampferartig, an Steinkohlentheer nicht erinnernd. Spec. Gewicht 1,066. Schmilzt bei 40 bis 41°, erstarrt bei 39°, kocht bei 180 bis 180,5°. Löst sich bei 16 bis 17° in 15 Theilen Wasser, ebenso bei 40° in 2 Volumen Ammoniak von 0,96 spec. Gewicht zu einer klaren Lösung, die jedoch bei 17 bis 18° milchig wird. Hielt sich (ohne noch bei 37° zu schmelzen) im geschmolzenen Zustande im Becherglase, mit einem Uhrglase bedeckt, 14 Tage lang und länger fast ganz unverändert. Die unter dem Namen „*Acid. carbol. cryst. medic. purissimum*“ vorkommende Säure, sogenannte reine Säure der Fabriken, in platten Flaschen aufbewahrt, mit dem Namen des Fabrikanten im Glase eingedruckt, war dem Aeusseren nach auch ganz hübsch und farblos, aber von unangenehmem Geruch, fängt bei 26° an zu schmelzen und ist bei 34 bis 35° vollständig flüssig. Bei der Destillation ging bei 176° eine farblose, leicht flüssige, übelriechende, bei 18 bis 19° nicht erstarrende Flüssigkeit über (wenige Procent); das bei 180 bis 183° Uebergelassene erstarrte sogleich, das bei 189 bis 191° blieb flüssig, je nach dem zunehmenden Gehalte an Kresol und anderen Homologen. Die Verunreinigungen wurden zu etwa 20 Proc. geschätzt. 1 Theil löst sich nicht klar in 20 Thln. Wasser, auch nicht in 2 Volumen Ammoniak (von 0,96). In oben erwähnter Weise der Luft ausgesetzt, war die Säure nach 14 Tagen hellflüssig, und der Schmelzpunkt von 34 zu 26—28° gesunken.

Um in roher Carbolsäure den Gehalt an reiner Säure möglichst rasch zu bestimmen, benutzt G. Leube jun.<sup>1)</sup> (in Ulm) die Reaction, welche die Carbolsäure mit Eisenchlorid giebt. Verf. versetzte reine Carbolsäurelösungen von verschiedener Stärke mit Eisenchloridlösung (1 Thl. Eisensalz und 9 Thle. Wasser). Je stärker die Säurelösung war, um so dunkler blau war die Färbung der Flüssigkeit. Da nun anzunehmen ist, dass rohe Carbolsäure nicht selten mehr als die Hälfte ihres Gewichts reine Carbolsäure enthält, so bereitete Verf. Lösungen von 0,25, 0,20 und 0,15 Grm. in je 10 Kubikcent. Wasser, setzte zu jeder dieser Lösungen je 10 Tropfen der Eisenchloridlösung und stellte die Gläser in einer Reihe nebeneinander auf. Diese Lösungen dienen zum Vergleichen, dürfen aber nicht zu bald vorrätig gemacht werden, sondern erst, nachdem die Probe der rohen Carbolsäure vorbereitet ist. Dazu wurden stets 5 Grm. roher Säure in ein Glas gewogen, in welchem 100 Grm. Wasser enthalten waren, tüchtig geschüttelt und einige Zeit lang stehen gelassen, bis sich der Theer oben angesammelt hatte. Von dieser Lösung wurden dann 10 Kubikcentim., welche einem Gewicht von 0,5 Grm. Carbolsäure entsprechen, mittelst einer Pipette herausgezogen, dieselben mit 10 Tropfen Eisenchloridlösung versetzt und die eingetretene Färbung mit den Probelösungen verglichen. Verf. fand so in einer rohen Carbol-

1) G. Leube, Vierteljahresschrift für Pharm. XX p. 574; Dingl. Journ. CCII p. 308; Polyt. Notizbl. 1871 p. 326; Chem. Centr. 1871 p. 675; Deutsche Industriezeit. 1871 p. 466.

säure 40 Proc. und in zwei anderen 30 Proc. reiner Säure. Bei zwei weiteren Proben, von anderen Fabriken bezogen, trat die Reaction gar nicht ein, dieselben enthielten, auch anderen Eigenschaften nach zu schliessen, gar keine wirkliche Carbonsäure.

H. Landolt<sup>1)</sup> (in Aachen) fand ein höchst empfindliches Reagens auf Phenol. Bei der Untersuchung eines Brunnenwassers, welches durch Ammoniakwasser einer nahegelegenen Gasfabrik verunreinigt sein konnte, kam nämlich der Verf. in den Fall, auf sehr kleine Mengen von Phenol prüfen zu müssen. Die blauviolette Färbung mit Eisenchlorid ist wenig empfindlich und auch nicht zuverlässig, da sie durch die Gegenwart geringer Quantitäten freier Säure, sowie mehrerer neutraler Salze, wie schwefelsaures Kali, schwefelsaures Natron etc., verhindert wird. Noch weniger bietet die Fichten-spanreaction ein sicheres Kennzeichen und endlich hat auch der Geruch des Phenol von einer gewissen Verdünnung an seine Grenze. Ein den Anforderungen vollständig entsprechendes Reagens fand Verf. dagegen in dem Bromwasser, welches, im Ueberschuss zu einer verdünnten wässrigen Phenollösung zugefügt, sogleich einen gelblichweissen, flockigen Niederschlag von Tribromphenol erzeugt. Bei ungenügendem Zusatz von Bromwasser verschwindet anfangs die Fällung. Wegen der Schwerlöslichkeit des Tribromphenol ist die Reaction ungemein empfindlich. Bei einem Gehalt von 1 Thl. Phenol auf 43,700 Thle. Wasser entsteht mit Bromwasser noch eine sehr deutliche Trübung; bei einem Gehalt von 1 Thl. Phenol auf 54,600 Thle. Wasser entsteht keine Fällung mehr, dagegen zeigt sich nach einigen Stunden ein krystallinischer Niederschlag. Ein solcher trat auch noch bei einer Lösung ein, welche 1 Thl. Phenol auf 57,100 Thle. Wasser enthielt. — Die äusserste Grenze für die Eisenchloridreaction liegt bei einem Gehalt von 1 Thl. Phenol auf 2100 Thle. Wasser. Man sieht aber bei dieser Verdünnung die blauviolette Farbe nur bei der Betrachtung dicker Schichten. Empfindlicher ist der Geruch des Phenol. Derselbe konnte eben noch wahrgenommen werden, wenn 1 Thl. auf 2800 Thle. Wasser vorkam. Bei der doppelten Verdünnung war aller Geruch verschwunden, dagegen gab Bromwasser noch eine sehr starke Fällung. Durch die kürzlich von Lex angegebene Phenolreaction liess sich endlich eine bemerkbare Färbung noch bei einer Lösung erhalten, welche 1 Thl. Phenol auf 7000 Thle. Wasser enthielt. Das Bromwasser kann auch zur quantitativen Bestimmung des Phenol benutzt werden. Schwache Niederschläge von Tribromphenol lösen sich in Kali, Natron und Ammoniak und werden durch Zusatz von Salzsäure nicht wieder ausgefällt. Ebenso verschwinden sie bei directem Zusatz von Salzsäure; hat man daher stark saure Flüssigkeiten zu prüfen, so müssen sie vorher annähernd neutralisirt werden. Stärkere Niederschläge lösen sich in Alkalien gewöhnlich nicht ganz klar und bei Zusatz von Säure erfolgt wieder Fällung. Das sicherste Mittel, um zu erkennen, ob ein durch Bromwasser erhaltener

1) H. Landolt, Berichte der deutschen chem. Gesellsch., Dingl. Journ. CCII p. 277; Polyt. Notizbl. 1871 p. 362; p. 725; Deutsche Industriezeit. 1871 p. 434; Chemie.

Niederschlag von Phenol herrührt, besteht darin, dass man denselben nach dem Abfiltriren und Auswaschen in einem Reagenrohr mit etwas Natriumamalgam und Wasser schwach erwärmt und schüttelt. Wird dann die Flüssigkeit in ein Schälchen abgegossen und mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, so tritt der charakteristische Geruch des freien Phenol auf und zugleich scheidet sich dasselbe in öligen Tröpfchen ab. Sind höchst geringe Spuren von Phenol nachzuweisen, z. B. in einem Brunnenwasser, welches auf eine schwache Beimengung von Gaswasser zu prüfen ist, so wird eine grössere Menge Flüssigkeit nach dem Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure der Destillation unterworfen und die zuerst übergehenden Portionen werden mit Bromwasser versetzt. Die Reaction lässt sich weiter benutzen, um im Harn Phenol nachzuweisen. Versetzt man Menschenharn direct mit überschüssigem Bromwasser, so entsteht gewöhnlich sofort eine Trübung und nach mehrstündigem Stehen sammelt sich am Boden des Gefässes ein bräunlicher, flockiger Niederschlag. Wird derselbe auf einem kleinen Filter gesammelt, ausgewaschen und der Behandlung mit Natriumamalgam unterworfen, so tritt der Geruch nach Phenol auf das Unzweifelhafteste auf. 500 Kubikcent. genügen, um eine hinreichende Menge Niederschlag zu erhalten. Es giebt gewisse Körper, welche zu Verwechslungen mit Phenol Veranlassung geben könnten. So ist von Hlasiwetz und Barth nachgewiesen worden, dass die wässrige Lösung der Paraoxybenzoesäure mit Bromwasser einen Niederschlag von Tribromphenol erzeugt. Die damit isomere Salicylsäure giebt zwar mit Bromwasser eine Fällung von Dibromsalicylsäure, aber beim Behandeln derselben mit Natriumamalgam tritt ebenfalls der Geruch nach Phenol auf. Wie endlich die Oxybenzoesäure sich bei dieser Reaction verhält, hat Landolt noch nicht prüfen können. Ferner geben Kresol, Thymol und Guajacol, sowie wahrscheinlich noch andere zur Phenolgruppe gehörige Körper Fällungen, welche sich zum Theil dem Tribromphenol ähnlich verhalten. Hat man Grund, diese letzteren Stoffe in der zu prüfenden Substanz zu vermuthen, so würde eine weitere Untersuchung, resp. Brombestimmung des Niederschlages erforderlich sein. Das Bromwasser giebt endlich noch mit einer Anzahl anderer Körper Fällungen, die aber durch die Behandlung mit Natriumamalgam sich sämmtlich sehr leicht vom Phenol unterscheiden lassen. So wird namentlich Anilin auch aus ganz verdünnten Flüssigkeiten in Form eines fleischrothen Niederschlages von Tribromanilin gefällt. Die Grenze der Verdünnung, bei welcher noch eine Trübung durch Bromwasser bemerkbar ist, liegt bei einem Gehalt von 1 Thl. auf 69,000 Thln. Wasser. Die bekannte Reaction mit Chlorkalklösung ist viel weniger empfindlich; die Färbung lässt sich kaum mehr beobachten, wenn 1 Thl. Anilin auf 25,900 Thle. Wasser vorhanden ist. Der Niederschlag ist in Salzsäure löslich, in verdünnter Schwefelsäure; sowie in Natronlauge dagegen nicht. Beim Stehen, rascher durch Erwärmen, färbt er sich nach und nach dunkelroth. In einer wässrigen Toluidinlösung entsteht durch Bromwasser ein anfangs gelblicher, später röthlich werdender Niederschlag, der in Salzsäure sich löst, in verdünnter Schwefelsäure und Natronlauge dagegen unlöslich ist. Die Fällung erfolgt noch sichtbar bei einem Gehalt von 1 Thl. auf 6450 Thle. Wasser. Es ist

also die Reaction viel weniger empfindlich als diejenige auf Anilin. Man erhält ferner bei einer Anzahl von Alkaloiden mit Bromwasser Fällungen, ähnlich wie solche auch bekanntlich durch Jodtinctur entstehen. So treten in nicht zu verdünnten Lösungen der Salze von Chinin, Chinidia, Cinchonin, Strychnin und Narcotin gelbe oder orangefarbene Niederschläge auf, welche in Salzsäure löslich, in Kali und Ammoniak unlöslich sind. Dieselben sind wahrscheinlich Additionsprodukte. Eine wässrige Nicotinlösung giebt auch bei starker Verdünnung einen orangeröthen Niederschlag. Beim Stehen sondern sich gelbe ölige Tropfen ab, welche beim Kochen mit Wasser verschwinden. Die rückständige Flüssigkeit wird durch Bromwasser von Neuem gefällt. Von Substanzen, deren Verhalten gegen Bromwasser noch geprüft wurde und von welchen es sich gezeigt hat, dass sie in verdünnter wässriger Lösung keinen Niederschlag damit geben, sind folgende anzuführen: Hydrochinon, Pyrogallussäure, Gallussäure, Pikrinsäure, Bittermandelöl, Amygdalin, Cumarin, Hippursäure, Coffein, Brucin. Morphin giebt anfangs einen weissen Niederschlag, der aber bald wieder verschwindet.

Ad. Baeyer<sup>1)</sup> theilt die Ergebnisse seiner Untersuchungen über eine neue Klasse von Phenolfarbstoffen mit. Wie weiter unten (unter „Naphthalinfarben“) berichtet werden wird, ermittelte Baeyer in jüngster Zeit eine Reihe neuer Farbstoffe, deren Darstellung die Reaction von Pyrogallussäure mit Phtalsäureanhydrid zu Grunde liegt. Baeyer sprach damals die Ansicht aus, dass hierbei die Phtalsäure nicht mit zur Bildung des Galläins verwendet werde, sondern nur wasserentziehend und vielleicht oxydirend wirke. Bei weiterer Fortführung seiner Versuche hat er nun aber gefunden, dass die Phtalsäure nicht bloß wasserentziehend wirkt, sondern dass sie selbst mit in das Molekül eintritt. Da nun einerseits alle Phenole und andererseits eine grosse Reihe organischer Säuren und Aldehyde dasselbe Verhalten zu einander zeigen, so ergiebt sich, dass die Zahl der auf diese Weise entstehenden Körper eine beinahe unbegrenzte ist. Die Phenole verbinden sich mit einer Reihe mehrbasischer Säuren und mit dem Bittermandelöl unter Wasseraustritt, wenn man das Gemisch entweder für sich allein oder unter Zusatz von Glycerin oder von Schwefelsäure erhitzt. Die dabei entstehenden Verbindungen sind keine Aetherarten; einige davon sind indifferente Substanzen, andere sind in Kali löslich und zwar mit intensiver Farbe, die durch Reduction verschwindet. Die farbigen Körper mögen mit der Endung —in, die reducirten mit —ein bezeichnet und die indifferenten als Anhydride der ersteren betrachtet werden. Einige von den in Kali mit Färbung löslichen Körpern geben, mit Schwefelsäure stark erhitzt, neue gefärbte Körper, die sich von der ersten Klasse, soweit sie bis jetzt untersucht sind, dadurch unterscheiden, dass sie in alkalischer Lösung zwar reducirt, aber nicht entfärbt werden.

Phtalsäureanhydrid wirkt beim Erhitzen bis zum Kochen nicht auf Phenol ein; bei höherer Temperatur bildet sich zuerst eine kleine Menge

1) Ad. Baeyer, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1871 p. 658; Dingl. Journ. CCI p. 358; Polyt. Centr. 1871 p. 1557; Chem. Centr. 1871 p. 675; Deutsche Industriezeit. 1871 p. 324.



einer in Kali mit violetter Farbe löslichen Substanz, bei 300 bis 400° endlich werden daneben indifferente Verbindungen erzeugt. Es gelingt indessen, die Reaction in demselben Sinne, in dem sie begonnen, weiter zu führen, wenn man beim Erhitzen etwas concentrirte Schwefelsäure zusetzt. Bei mehrstündigem Erwärmen auf 120 bis 130° eines Gemenges von 10 Thln. Phenol, 5 Thln. Phtalsäureanhydrid und 4 Thln. concentrirter Schwefelsäure erhält man eine rothe Masse, die nach dem Auskochen mit Wasser ein Harz liefert, das sich, mit Benzol ausgekocht, in ein gelblich weisses Pulver verwandelt. In Kali gelöst und mit Salzsäure gefällt, wird es als flockiger harzartiger Niederschlag von beinahe weisser Farbe erhalten, der körnig zusammensinkt. Bei 100° getrocknet, zeigte der Körper die Zusammensetzung  $C_{20}H_{14}O_4$  <sup>1)</sup>. Erhitzt man dieses Phtalein mit Zinkstaub und Kalilauge, so entfärbt sich die Flüssigkeit beinahe sofort und Salzsäure scheidet daraus das Phtalin des Phenol in weissen Körnern ab. Das Phtalin besitzt die Zusammensetzung  $C_{20}H_{16}O_4$ . Es löst sich in Kalilauge ohne Färbung und diese Lösung färbt sich an der Luft nur langsam, wahrscheinlich unter Rückbildung von Phtalein. Dieses letztere bildet sich auch daraus beim Erhitzen an der Luft, wobei es erst ohne Färbung schmilzt und nachher roth wird. Mellithsäure und Pyromellithsäure wirken ähnlich wie die Phtalsäure auf Phenol ein, am interessantesten ist aber die Wirkung der Oxalsäure, welche bekanntlich Veranlassung zur Entstehung der Rosolsäure giebt. Dale und Schorlemmer haben unlängst <sup>2)</sup> aus der rohen Rosolsäure das Aurin isolirt und demselben eine Formel mit 24 Atomen Kohlenstoff beigelegt. Nach den Thatfachen, welche jetzt vorliegen, ist es aber viel wahrscheinlicher, dass dieser Körper 25 Atome enthält, weil sonst die Elemente der Oxalsäure nicht füglich eine Rolle bei der Bildung der Rosolsäure spielen könnten; die Ergebnisse der Analyse stimmen sehr wohl mit diesen Formeln überein:

Aurin . . . . .	$C_{25}H_{20}O_8$	anstatt $C_{24}H_{18}O_8$
Aurin mit Krystallwasser	$C_{25}H_{24}O_{10}$	" $C_{24}H_{22}O_{10}$
Leukoaurin . . . . .	$C_{25}H_{20}O_4$	" $C_{24}H_{20}O_4$

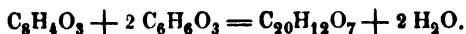
*Naphtol* verbindet sich noch leichter mit Säuren als das Phenol und giebt zum Theil ausgezeichnet schön krystallisirende Verbindungen. Die betr. Untersuchungen hat Julian Grabowski ausgeführt. Kocht man Naphtol und Phtalsäureanhydrid, so färbt sich die Flüssigkeit dunkelgrün und es entweicht ziemlich viel Wasser. Die erkaltete Masse hinterlässt beim Ausziehen mit Alkohol eine weisse Substanz, die aus heissem Benzol in prachtvoll glänzenden, schwach gelblich gefärbten Krystallen auskrystallisirt. In Kalilauge ist die Substanz nicht löslich; mit alkoholischem Kali erhitzt, verwandelt sie sich in einen grünen Körper. Die Analyse führt zu der Formel  $C_{28}H_{16}O_3$ ; man kann den Körper vorläufig als Anhydrid des Phtalein des Naphtol bezeichnen. Mit Schwefelsäure erhitzt, giebt dieses Anhydrid einen schön rothen Körper, der aber kein Farbstoff ist und grosse Aehnlichkeit mit der

1) C = 12; O = 16.

2) Siehe Seite 785.

Carminaphte von Laurent besitzt. Er scheint die Zusammensetzung  $C_{22}H_{18}O_8$  zu haben und ist also ein Oxydationsprodukt. Beim Erhitzen verkohlt er zum Theil und giebt ein Sublimat von Phtalsäureanhydrid und von einem dem Alizarin ähnlich sehenden, sich aber ganz anders verhaltenden Körper. Naphtol mit Oxalsäure und Schwefelsäure auf 120 bis 130° erhitzt, verhält sich ganz ähnlich. Ausser einer grünen, in Kali löslichen Substanz bildet sich eine indifferente weisse, die aus Benzol in Warzen krystallisirt und ein Gemenge verschiedener Körper zu sein scheint. Mellith- und Pyromellithsäure geben bei schwachem Erhitzen Substanzen, die in Kali mit grüner Farbe löslich sind, in höherer Temperatur indifferente Körper. Phtalsäurechlorid, mit Naphtol auf 100° erwärmt, giebt einen indifferenten, einen in Kali mit blauer und einen mit grüner Farbe löslichen Körper. Unter diesen letzteren ist höchst wahrscheinlich das eigentliche Phtalein des Naphtol zu suchen.

Erhitzt man Resorcin mit Phtalsäureanhydrid auf 195°, so entsteht das Phtalein des Resorcin (Fluorescein). Das Phtalein krystallisirt aus Alkohol in kleinen, dunkelbraunen, zu Krusten vereinigten Krystallen; in Kali gelöst und durch Säuren gefällt, erscheint es als ziegelrothes Pulver. Das gefällte zeigte die Zusammensetzung  $C_{20}H_{14}O_6$ , das aus Alkohol krystallisirte  $C_{20}H_{12}O_5$ . In alkalischer Lösung wird es durch Zinkstaub in das farblose Phtalin übergeführt. Mit Schwefelsäure stark erhitzt, giebt es nach Wasserzusatz einen rothen Körper, der sich in Alkalien mit blauer, durch Zinkstaub roth werdender Farbe löst. Mit dieser rothen reducirten Flüssigkeit kann man, wie mit Indigküpe, blau färben, die Farbe ist aber weder schön noch echt. Im Ganzen zeigt diese Substanz grosse Aehnlichkeit mit Lakmus. Mellithsäure, Pyromellithsäure und Phtalsäurealdehyd geben dem Phtalein ähnliche Substanzen. Hydrochinon mit Phtalsäure und Schwefelsäure erhitzt, giebt ein rothes Phtalein, das in Kali mit violetter Farbe löslich ist. Mit Eisenoxyd und Thonerde gebeiztes Zeug färbt es ungefähr wie Rothholz. Erhitzt man Brenzcatechin mit Phtalsäureanhydrid und Schwefelsäure, so bekommt man auf Wasserzusatz eine grünliche Flüssigkeit, die mit Kali eine schnell verschwindende blaue Färbung zeigt. Diese noch nicht näher untersuchte Substanz scheint daher dem Blauholz ähnlich zu sein. Dem Galläin, welches durch Einwirkung des Phtalsäureanhydrid auf Pyrogallussäure entsteht, hat Baeyer (siehe unter „Naphtalinfarben“) die Formel  $C_{18}H_{14}O_7$  gegeben, irre geführt durch die Eigenschaft der Substanz, mit Alkohol eine krystallisirte Verbindung zu geben. Beim Erhitzen eines aus Alkohol umkrystallisirten Galläin findet nämlich stets ein Verlust statt, der mit den Resultaten der Analyse nicht übereinstimmt. Als nun das Galläin ohne Anwendung von Alkohol in einer concentrirten Pyrogallussäurelösung gelöst und durch Wasser gefällt wurde, zeigte es die Zusammensetzung  $C_{20}H_{14}O_8$  und verlor beim Trocknen bei 180° 4,8 Proc. Wasser. Bei 180° getrocknet gab es die Zusammensetzung  $C_{20}H_{12}O_7$ . Das Galläin ist also nichts anderes als das Phtalein der Pyrogallussäure und entsteht so:



Das Gallin hat die Zusammensetzung  $C_{20}H_{18}O_7$ . Diese Formel findet ihre Bestätigung dadurch, dass das Galläin bei der Oxydation mit Salpetersäure neben Oxalsäure reichliche Mengen von Phtalsäure liefert. Das Cörulein ist  $C_{20}H_{10}O_7$ . Man hat also folgende Reihe:

Gallin	. .	$C_{20}H_{18}O_7$
Galläin	. .	$C_{20}H_{12}O_7$
Cörulein	. .	$C_{20}H_{10}O_7$

Da das Galläin Phtalsäure enthält, so können die anderen Säuren, welche eine ähnliche Reaction mit Pyrogallussäure geben, unmöglich dieselbe Substanz liefern. Und in der That hat sich denn auch gezeigt, dass z. B. die Pyromellithsäureverbindung verschieden davon ist, obgleich ihr Färbevermögen ganz mit dem des Galläin übereinstimmt. Eine grosse Anzahl organischer Säuren geben übrigens mit Pyrogallussäure ähnliche Farbstoffe, die aber meistens weniger gute Eigenschaften besitzen und entweder harzig oder leicht löslich in Wasser sind. So liefert z. B. Bernsteinsäureanhydrid, mit Pyrogallussäure geschmolzen, einen ähnlichen, aber unreinen Farbstoff; bei Anwendung von Oxalsäure muss man Glycerin zusetzen, die Flüssigkeit färbt sich dann beim Erhitzen schön roth. Auch andere organische Substanzen, wie Bittermandelöl, Aceton etc. lassen sich, wie es scheint, nach derselben Methode mit der Pyrogallussäure verbinden. Phloroglucin, aus Morin dargestellt, giebt bei Zusatz von Schwefelsäure mit Phtalsäureanhydrid einen gelben, Morin einen rothen Körper.

Aus dem Vorstehenden ergibt sich, dass die besprochene Reaction bei allen Phenolen und wahrscheinlich auch bei allen ähnlichen Körpern stattfindet. Bei den bisher untersuchten Verbindungen kann man nach Baeyer die Bestandtheile in zwei Gruppen theilen, in die Phenole einerseits und andererseits in die Gruppen, welche jene zusammenhalten. Die Gegenwart der Phenole ist offenbar der Grund, weshalb die Körper gefärbt sind, da die Natur des zusammenhaltenden Körpers in der Regel die Farbe wenig oder gar nicht verändert. Man kann daher die Phenole als den chromogenen (farbeerzeugenden) Bestandtheil und die Säuren etc. als die Bindesubstanz bezeichnen und danach alle Verbindungen in folgende Tabelle einordnen:

Bindesubstanz.	Chromogener Bestandtheil.			
	Phenol	Naphtol	Resorcin	Pyrogallussäure etc.
Phtalsäure	Phtaläin des Phenol	—	Fluorescäin	Galläin
Bersteinsäure	—	—	Malin's Substanz	—
Kohlensäure	Rosolsäure	—	Euxanthon	—
etc.				

Ein grosser Theil der natürlichen Farbstoffe und besonders die Farbstoffe der Farbhölzer werden gewiss ihren Platz in dieser Tabelle finden und die Synthese derselben dürfte kaum noch Schwierigkeiten darbieten, wenn die Natur der Bindesubstanz und des chromogenen Bestandtheils festgestellt ist.

Aus dem Resorcin (oder Parabioxybenzol), welches sich bei der Einwirkung von schmelzendem Kali auf Gummiharze (wie Galbanum) und

Farbholzextrakte (von Sapanholz) etc. bildet und mit dem Hydrochinon (Orthobioxybenzol) und der Oxyphensäure (Brenzcatechin oder Metabioxyphenol)  $C_{12}H_6O_4$  isomer ist, bildet sich nach P. Weselsky<sup>1)</sup> durch die Einwirkung der salpetrigen Säure ein granatrother Farbstoff mit metallgrüner Flächenfarbe, dessen alkoholische Lösung durch Alkalien indigblau wird.

Kolbe und R. Schmitt<sup>2)</sup> erhielten 1861 durch Erhitzen von Phenol mit Oxalsäure und concentrirter Schwefelsäure einen rothen Farbstoff, der seitdem fabrikmässig dargestellt wird und im Handel unter dem Namen Aurin oder gelbes Corallin vorkommt. R. S. Dale und C. Schorlemmer<sup>3)</sup> haben nun gefunden, dass das Handelsprodukt ein Gemisch verschiedener Körper ist und es ist ihnen gelungen, den reinen Farbstoff daraus abzuscheiden. Derselbe krystallisirt aus starker Essigsäure in zwei verschiedenen Formen, entweder in prachtvollen, diamantglänzenden, chromrothen Nadeln oder in kleinen dunkelrothen Nadeln mit stahlblauem Flächenschimmer; häufig scheiden sich beide Arten von Krystallen aus derselben Lösung aus; dieselben enthalten Krystallwasser, das bei  $160^\circ$  entweicht, wobei die Krystalle lebhaften grünen Metallglanz annehmen. Bei noch höherer Temperatur schmilzt der Körper und erstarrt beim Erkalten als amorphe Masse. Dale und Schorlemmer haben diese verschiedenen Substanzen analysirt und glauben danach, wenigstens vorläufig, folgende Formeln aufstellen zu können. Die wasserfreie Verbindung ist  $C_{24}H_{18}O_8$ , entsprechend einem Gehalt von 66,4 Proc. Kohlenstoff und 4,2 Proc. Wasserstoff. (Vergl. die Angaben von Ad. Baeyer weiter unten über Phenolfarbstoffe.) Derselbe Körper wird auch erhalten in Gestalt kleiner dunkelrother Nadeln mit grünlich blauem Flächenschimmer, wenn man die rothen Krystalle längere Zeit mit einer zur Lösung unzulänglichen Menge von Eisessig kocht. Die Zusammensetzung der rothen Krystalle ist  $C_{24}H_{18}O_8 + 2H_2O$ <sup>4)</sup>, entsprechend einem Gehalt von 61,8 Proc. Kohlenstoff und 4,7 Proc. Wasserstoff. Die Formel für die stahlblauen Krystalle schiene  $C_{24}H_{18}O_8 + 2\frac{1}{2}H_2O$  zu sein; sie verloren, bei  $160^\circ$  getrocknet, 9,4 und 9,5 Proc. Wasser, während sich 9,7 Proc. berechnen<sup>5)</sup>. — Wie Kolbe und Schmitt schon erwähnen, wird der rothe Farbstoff durch reducirende Körper in eine farblose Verbindung übergeführt. Man erhält dieselbe leicht, indem man die rothe alkalische Lösung mit Zink

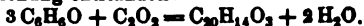
1) P. Weselsky, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1871 p. 33.

2) Jahresbericht 1861 p. 536; 1862 p. 583; 1866 p. 571; 1868 p. 657.

3) R. S. Dale und C. Schorlemmer, Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 1871 p. 574; Dingl. Journ. CCI. p. 373; Polyt. Centr. 1871 p. 1117; Chem. Centralbl. 1871 p. 502; Deutsche Industriezeit. 1871 p. 326; Reimann's Färber-Zeitung 1871 Nr. 32 p. 253; Chemic. News 1871 Nr. 608 p. 34; 625 p. 232.

4) C = 12; O = 16.

5) Nach einer weiteren Notiz von Dale und Schorlemmer (Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1871 p. 971), über welche im nächsten Jahresbericht referirt werden wird, hat das bei  $200^\circ$  getrocknete Aurin die Formel  $C_{20}H_{14}O_3$  und ist nach folgender Gleichung entstanden:



erwärmt; die Flüssigkeit entfärbt sich sehr bald und Säuren erzeugen aus darin einen weissen krystallinischen Niederschlag, welcher aus Essigsäure in durchsichtigen, gelblichen, derben monoklinen Prismen krystallisirt; dieselben enthalten kein Krystallwasser und können ohne merkliche Gewichtsveränderung auf  $180^{\circ}$  erhitzt werden. Ihre Formel ist  $C_{24}H_{20}O_4$ , entsprechend einem Gehalt von 77,5 Proc. Kohlenstoff und 5,4 Proc. Wasserstoff. Wird das reine Aurin mit Zinkstaub erhitzt, so erhält man neben Benzol noch andere, höher siedende Körper, welche die Genannten ebenfalls zu untersuchen beabsichtigen.

Auch H. Fresenius<sup>1)</sup> veröffentlicht einige (vorläufige) Notizen über die Rosolsäure. Die Säure wurde nach Kolbe-Schmitt (Erhitzen von Oxalsäure mit Phenol und Schwefelsäure) und nach Caro-Wanklyn (Behandeln einer sauren Fuchsinlösung mit salpetrigsaurem Kali und Kochen der Diazoverbindung mit Salzsäure<sup>2)</sup>) dargestellt. Das Magnesiasalz derselben wurde in heissem Wasser gelöst und wiederholt mit Salmiak gefällt, bis die alkalische Lösung durch Ferridcyankalium nicht mehr dunkler gefärbt wurde, das Magnesiasalz mit Salzsäure zersetzt und die Säure aus Alkohol (lange fadenförmige, verfilzte Nadeln) oder aus Eisessig (roth durchscheinende, dunkelgrün reflektirende, rhombische Prismen) krystallisirt. Die Säure gab bei der Analyse 69,19 Proc. Kohlenstoff und 5,41 Wasserstoff, 68,96 Kohlenstoff und 5,34 Wasserstoff. Sie schmilzt bei  $156^{\circ}$  zu einer canthariden-grün-goldglänzenden, amorphen Masse unter einem Gewichtsverluste von 9,8 Proc. In höherer Temperatur verliert sie mehr an Gewicht (bei  $170^{\circ}$  14,8 Proc.). Salze der Rosolsäure konnten nicht dargestellt werden. Beim Schmelzen mit Kali bleibt sie lange unverändert, wird aber zuletzt in ein braunes Harz verwandelt und entwickelt dabei einen angenehmen Geruch. Die wässrige Lösung der Schmelze giebt mit Schwefelsäure einen flockigen Niederschlag und ein Harz, die sich beide in Aether lösen und wieder harzartig abgeschieden werden. Alkalien lösen beide Substanzen und Säuren fällen röthliche Flocken. Die alkalische Lösung färbt sich an der Luft allmählig wieder prächtig roth und Zusatz von alkalischer Ferridcyankaliumlösung bewirkt diesen Uebergang in Rosolsäure sofort. Durch Schmelzen mit Kali scheint also die Rosolsäure in Leukorosolsäure überzugehen. Auch durch Essigsäure und Eisenfeile wird die Rosolsäure in einen farblosen Körper verwandelt, der jedoch ebenso schnell, namentlich durch Ferridcyankalium, wieder roth wird. Rothe rauchende Salpetersäure liefert verschiedene Nitroprodukte, darunter ein krystallinisches. Auch Brom und Jod geben Substitutionsprodukte. Bei der trocknen Destillation mit Zinkstaub giebt die Rosolsäure verschiedene Kohlenwasserstoffe, unter denen Diphenyl enthalten zu sein scheint.

Ein neuer Farbstoff, das Campo-bello-Gelb<sup>3)</sup>, welcher von

1) H. Fresenius, Journ. für prakt. Chemie III p. 477; Polyt. Centralbl. 1871 p. 1118; Chem. Centralbl. 1871 p. 502.

2) Jahresbericht 1866 p. 571.

3) Reimann's Färber-Zeit. 1871 p. 18 u. 50; Polyt. Centralbl. 1871 p. 534; Deutsche Industriezeit. 1871 p. 48.

Schrader und Berend (in Schönefeld bei Leipzig) dargestellt wird, hat sich für Wolle bewährt; ob er auch für Baumwolle und Seide vortheilhaft anzuwenden sein wird, ist noch zu erörtern. Man kann alle Nüancen von Gelb mit ihm erzeugen, und die Farben werden von Sodalösung von  $20^{\circ}$  B. nicht merklich angegriffen, sind also waschächt. Er liefert mit Fuchsin, Indigo etc. auch schöne Mischfarben. Was die Färboperation anbelangt, so löst man den Farbstoff zuerst in heissem Wasser auf und filtrirt die Lösung. Man stellt sich zum Färben eine Flotte her, welcher man auf je 10 Pfd. zu färbender Wolle 20 Loth Alaun zusetzt, womit man die Flotte gut austreiben lässt. Man schöpft dann ab und setzt so viel Farbstoff zu, als man für nöthig hält, rührt gut durch, schreckt ab und geht mit dem Garn ein. Man erhitzt die Flotte langsam zum Kochen und färbt in der kochenden Flotte fertig, was etwa eine halbe Stunde beansprucht. Der Zusatz von Alaun bedingt einen geringeren Verbrauch von Farbstoff. Die Färbung erfolgt aber auch ohne jeden Zusatz in dem reinen Färbebade.

P. Schweizer<sup>1)</sup> bespricht das Kreosol und Phenol und deren Homologe, F. Buff<sup>2)</sup> die Kresole.

8) *Naphtalinfarben*. A. de Aguiar und A. G. Bayer<sup>3)</sup> (in Lissabon) geben Beiträge zur Geschichte des Naphtazarins. In einer früheren Notiz über den in Frage stehenden Körper hat C. Liebermann<sup>4)</sup> die Frage offen gelassen, von welcher der beiden bis jetzt bekannten Modifikationen des Dinitronaphtalins dieser Körper her stammt. Die Verff. haben daher diese Frage zu entscheiden gesucht. Ihr erster Versuch erstreckte sich auf die Modifikation  $\alpha$  (in sechsseitigen Nadeln krystallisirt, Schmelzpunkt  $214^{\circ}$ ), und es wurden die Verhältnisse so genommen, wie Liebermann sie nach Roussin's Vorschrift angiebt. Nur das Zink wendeten die Verff. in noch kleinerer Menge an, da, wie es ihnen schien, die Reaktion in den meisten Fällen zu weit ging. Schon beim Eintragen in die  $200^{\circ}$  heisse Schwefelsäure und beim Lösen der gezogenen Proben in Wasser bemerkten die Verff. die Charaktere, welche als dem Naphtazarin zugehörig angegeben sind. Sie befolgten bei der Darstellung des Naphtazarins folgendes Verfahren. In die auf  $200^{\circ}$  erhitzte Schwefelsäure wird alles Dinitronaphtalin und dann in kleinen Portionen der Zinkstaub eingetragen, worauf die Temperatur noch etwa 20 Minuten lang constant erhalten, dann aber die Substanz vom Feuer weggenommen wird. Man trägt, wenn dieselbe erkaltet ist, in kochendes Wasser ein, worauf man die Flüssigkeiten 48 Stunden lang der Ruhe überlässt. Man filtrirt den Niederschlag ab, wäscht mit kaltem Wasser ein wenig aus, und behandelt denselben mit ziemlich starker wässriger Kalilauge. Alles unangegriffene Dinitronaphtalin, falls sich solches

1) P. Schweizer, *Chemic. News* 1871 Nr. 590 p. 121.

2) F. Buff, *Zeitschrift für Chemie* 1871 p. 412.

3) A. de Aguiar u. A. G. Bayer, *Berichte der deutschen chem. Gesellschaft* 1871 p. 251 u. 438; *Polyt. Centralbl.* 1871 p. 534 u. 785; *Chem. Centrbl.* 1871 p. 340 u. 421; *Chemic. News* 1871 Nr. 602 p. 274.

4) *Jahresbericht* 1870 p. 591.

vorfindet, kann man nun durch Filtration trennen. Uebersättigt man die schön blau gefärbte Flüssigkeit mit verdünnter Schwefelsäure, so schlägt sich rohes Naphtazarin nach einiger Zeit nieder; man filtrirt ab, wäscht aus und trocknet bei 100°. Es handelt sich nun darum, ein zweites Reaktionsprodukt, nämlich den auch von Liebermann erwähnten schwarzen Körper von dem Naphtazarin zu trennen. Dieser Körper wird zwar durch Erhitzen zersetzt; bei der Sublimation scheint aber auch ein Theil des Naphtazarins verkohlt zu werden. Die Verff. umgingen daher die Sublimation und bewirkten die Trennung durch concentrirte Essigsäure. Man hat nur nöthig, das rohe Naphtazarin mit Eisessig zu erwärmen, abzufiltriren, und, da diese Lösung nicht zum Krystallisiren gebracht werden kann, im Sandbade, bei einer 100° wenig übersteigenden Temperatur, abzudestilliren. So dargestellt, bildet das Naphtazarin eine krystallinische, metallisch grün glänzende Masse, welche alle die schon bekannten charakteristischen Farbenreaktionen, als die blaue Färbung mit Ammoniak, die prachtvoll rothe Schwefelsäurelösung u. a., zeigt.

Der schwarze Körper scheint eine Stickstoffverbindung, ein Zwischenglied des Dinitronaphtalins und des Naphtazarins zu sein; wenigstens erhielten die Verff. bei der Verbrennung desselben etwa 6 Proc. Stickstoff. Da es von dem höchsten Interesse ist, diesen Körper, als eines der Hauptprodukte bei dieser Reaktion, in Naphtazarin überzuführen oder seine Bildung ganz zu vermeiden, so werden die Verff. noch mehrere darauf hinzielende Versuche machen. Wendet man bei der Darstellung des Naphtazarins kein Zink an, sondern lässt nur Schwefelsäure allein auf das Dinitronaphtalin wirken, so erzielt man dieselben Resultate. Persoz giebt an, dass die Reaktions-Temperatur in diesem Falle viel höher liegt. Die Verff. constatirten durch ihre Versuche, dass diese Erhöhung nicht nothwendig ist. Bei 200° vollzieht sich die Reaktion ebenso gut; allerdings ist dann die Zeit bis zur völligen Umwandlung etwa das Dreifache der bei dem gewöhnlichen Process angewendeten. Das so erhaltene Naphtazarin enthielt weniger von dem oben erwähnten schwarzen Körper. Effectuirt sich die Reaktion bei Gegenwart von Zink, so entweicht schweflige Säure; bei Weglassung des Zinkes ist dies nicht der Fall. Es scheint also, als ob der Sauerstoff der beiden Nitrogruppen geradeauf nöthig wäre, um das Naphtazarin zu bilden; wird daher, wie hier durch das Zink, Sauerstoff entzogen, so muss ihn die Schwefelsäure liefern, welche dann unter dem begünstigenden Einfluss der hohen Temperatur in schweflige Säure übergeht. Der Stickstoff müsste dann frei als Gas entweichen. Und in der That, während der ganzen Operation, sowol mit als ohne Zink, sieht man fortwährend Gas in kleinen Bläschen entweichen.

Die Verwerthung jedoch, dass das Naphtazarin direct unter Austritt von Stickstoff aus dem Dinitronaphtalin entstehe, haben spätere Versuche nicht bestätigt; es stellte sich nämlich heraus, dass das bei der Reaktion entwickelte Gas grösstentheils schweflige Säure (mit etwas Stickstoff und Kohlenoxyd) ist.

Die Verff. haben nun zunächst den bei der Reaktion entstehenden

schwarzen Körper näher untersucht. Die erkaltete schwefelsaure Lösung — die Verff. wendeten blos Schwefelsäure, nicht Zink an — wurde in Wasser eingetragen, und der schwärzliche Niederschlag von der blavioletten Flüssigkeit abfiltrirt. Er wurde öfters mit durch Schwefelsäure angesäuertem Wasser ausgekocht, wobei viel Ammoniak in Lösung ging, auf einem Filter gesammelt und in Natronlange gelöst, wobei oft etwas kohlige Substanz zurück blieb. Aus dieser Lösung durch Schwefelsäure wieder gefällt, mit heissem Wasser gewaschen und bei 100° getrocknet, zeigte er sich stickstofffrei und erwies sich durch die Analyse als Trioxynaphtochinon,  $C_{10}H_3(OH)_3O_2$  <sup>1)</sup>. Die Verff. stellten diesen Körper auch durch Einwirkung von Schwefelsäure auf reines Naphtazarin dar. Er bildet sich hierbei unter Entbindung von schwefliger Säure. Getrocknet zeigt das Trioxynaphtochinon einen röthlich-metallischen Glanz, ist in diesem amorphen Zustande unschmelzbar, löst sich in Alkalien mit schmutzig blavioletter Farbe, färbt heisses Wasser schwach röthlich, ist in heissem Eisessig-Alkohol etwas löslicher. Bei der Reduktion desselben mit Zinkstaub erhielten die Verff. Naphtalin. Bei einer Operation, welche jedenfalls zu weit geführt wurde, resultirte, auf dieselbe Art gereinigt, ein Körper, dessen äussere Eigenschaften von dem oben beschriebenen wenig abwichen, dessen Kohlen- und Wasserstoffgehalt aber niedriger gefunden wurde. Die Verff. halten denselben für ein Gemisch von Tri- und Tetraoxynaphtochinon. Die vorhin erwähnte blaue Flüssigkeit zeigt ein merkwürdiges Verhalten. Wie bekannt, lässt sie durch Kochen Naphtazarin fallen; doch geht diese Bildung auch in der Kälte schon langsam vor sich, während die Farbe in Roth übergeht. In dieser blauen Lösung ist jedenfalls noch kein fertiges Naphtazarin vorhanden; es lässt sich in derselben nur wenig Ammoniak nachweisen, während nach dem Kochen ziemliche Mengen desselben vorhanden sind. Entfernt man aus derselben die Schwefelsäure durch kohlen-sauren Baryt, so bleibt eine blaviolette neutrale Flüssigkeit, welche (natürlich nach Entfernung des gelösten kohlen-sauren Salzes) Baryt enthält. Säuert man nun diese Flüssigkeit an, so bleibt sie blau, ein Zeichen, dass diese Farbe nicht dem durch die Vermittelung des kohlen-sauren Salzes gelösten Naphtazarin zuzuschreiben ist. Beim Erhitzen derselben geht jedoch die Farbe in Roth über, Ammoniak wird gebildet, und Naphtazarin ist durch alle charakteristischen Reaktionen nachweisbar.

Ob dieser sehr schwer zu isolirende Körper eine Azo- oder eine amidirte Verbindung ist, konnten die Verfasser bisher nicht entscheiden; die auffallend starke Reaktion, welche die Schwefelsäure bei 200° auf Dinitronaphtalin ausübt, lässt das letztere schliessen. Salpetersäure konnten sie niemals in der Flüssigkeit, eine Stickstoffsauerstoffverbindung nie in den Gasen nachweisen. Würde man diesen Körper also als Diamidonaphtochinon auffassen, so könnte man seine Umbildung zu Naphtazarin durch folgende Gleichung ausdrücken:  $C_{10}H_4(NH_2)_2O_2 + 2H_2O = C_{10}H_4(OH)_2O_2 + 2NH_3$ .

1) C = 12; O = 16.



Lässt man die barythaltige angesäuerte Lösung oder selbst die ursprüngliche blauviolette Flüssigkeit einige Stunden stehen, so scheidet sich aus ihr eine zweite Verbindung ab, welche sich sowol durch die Farbe ihrer Lösungen, welche violett sind, als auch durch anderweitiges Verhalten von dem eben beschriebenen Körper unterscheidet. Sie giebt unter Ammoniakabspaltung ebenfalls Naphtazarin, doch geht diese Umwandlung etwas schwieriger vor sich. Das nach dem Roussin'schen Process dargestellte Naphtazarin<sup>1)</sup> enthält in der Regel eine gewisse Menge von dieser Verbindung, und da dieselbe beim Erhitzen grösstentheils verkohlt, so lässt sich die immerhin sehr geringe Ausbeute an sublimirtem Naphtazarin wol erklären.

E. von Sommaruga<sup>2)</sup> beschreibt einen neuen blauen Farbstoff, das Indophan, ein Derivat des Naphtalins. Hlasiwetz hatte gefunden, und in einer vorläufigen Notiz veröffentlicht, dass, wenn man das Dinitronaphtol mit Cyankalium in eine Naphtylpurpursäure verwandelt, sich gleichzeitig Indophan, ein blauer, Indigo ähnlicher Körper bildet. Im Folgenden theilt nun der oben Genannte die Resultate einer hierauf bezüglichen, von Hlasiwetz veranlassten Untersuchung im Auszuge mit. Die beste Methode, das Indophan rein zu gewinnen, ist folgende: Man bringt in einen geräumigen Kolben etwa 80 Grm. Dinitronaphtol, dazu etwa 2 Liter Wasser, erhitzt bis zum Sieden, und trägt so viel Aetzammoniakflüssigkeit ein, bis man eine vollständige Lösung erzielt hat. In diese tröpfelt man die heisse concentrirte Lösung von 45 Grm. reinem Cyankalium. In etwa 10 Minuten ist die Reaktion beendet. Man bringt sofort Alles auf ein gut durchlassendes Filter und wäscht den Niederschlag, der zurückbleibt, so lange mit siedendem Wasser, bis dieses ungefärbt abläuft. Das Präparat erscheint nun als ein violetter Schlamm mit prächtig grünem Metallglanze. Es ist inzwischen noch keineswegs rein, sondern im Wesentlichen ein Gemenge von freiem Indophan und dessen Kaliumverbindung. Wäscht man es lange noch mit siedendem Wasser, so beginnt dieses sich wieder zu färben, von einer Spur aufgelöster Verbindung; ein kleiner Zusatz von kohlen-saurem Kali zu dem Waschwasser verhindert diese Lösung, während doch eine kleine Menge das Ablaufende bräunlich färbender Verunreinigung entfernt wird. Zur Gewinnung des reinen Indophans wird nun der Niederschlag vom Filter genommen, und in einem Kolben mit sehr verdünnter Salzsäure erhitzt, wieder filtrirt und so lange gewaschen, bis im Filtrate keine Salzsäure mehr nachzuweisen ist. Soll die Kaliumverbindung dargestellt werden, so wird das gut ausgewaschene Rohpräparat ebenso in einem Kolben mit wässriger Kalilauge erhitzt, filtrirt und bis zum Aufhören der alkalischen Reaktion gewaschen. Ebenso erzeugt man aus einem Schlamm von reinem Indophan durch Behandlung mit Natron-

1) Jahresbericht 1861 p. 549. — Vergl. ferner M. Ballo, das Naphtalin und seine Derivate. Braunschweig 1870 p. 29.

2) E. von Sommaruga, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1871 p. 94; Dingl. Journ. CCII p. 276; Polyt. Centrbl. 1871 p. 1571; Chem. Centrbl. 1871 p. 163 u. 615; Polyt. Notizbl. 1871 p. 322; Deutsche Industriezeit. 1871 p. 476; Chemic. News 1871 Nr. 591 p. 142; 597 p. 214.

lange die Natriumverbindung. Diese beiden Verbindungen sind es vornehmlich, die so indigoähnlich aussehen. Bei der trocknen Substanz tritt der starke Kupferschimmer noch viel schöner hervor. Das reine Indophan ist von violetter Farbe und hat einen grünen Metallglanz. In den gewöhnlichen Lösungsmitteln, Wasser, Alkohol, Aether, Benzol, Schwefelkohlenstoff ist das Indophan unlöslich. Nur in englischer Schwefelsäure und warmem Eisessig löst sich die Verbindung ziemlich leicht; auch geschmolzenes Naphthalin löst, wenngleich nicht viel, auf. Die Lösungen sind purpurroth. Aus keiner jedoch scheidet sich der Körper krystallinisch ab, noch ist er nach Art des Indigos sublimirbar. Salpetersäure verwandelt ihn beim Erhitzen in einen braunrothen Körper, der sich in Alkalien mit rothbrauner Farbe löst, der kein Nitro-, sondern ein Oxydationsprodukt zu sein scheint, welches vielleicht in einer ähnlichen Beziehung zum Indophan steht, wie das Isatin zum Indigo. Das Indophan mit Kalk und Eisenvitriol zu reduciren, gelang nicht. Mit alkoholischer Kalilösung erwärmt, verwandelt es sich in einen dunkelgrünen Körper; es ist jedoch schwer, die Reaktion auf einem bestimmten Punkte einzuhalten. In ihrem weiteren Verlaufe erhält man braungelbe Lösungen, die beim Absättigen humusartige Körper fallen lassen. Schmelzendes Kali giebt dieselben Zersetzungsprodukte, wie bei der Naphtylpurpursäure.

Unter dem Namen African Red taucht nach M. Reimann<sup>1)</sup> in England ein neuer Farbstoff auf, welcher ein Produkt aus Naphtalin ist, an Stelle des Krapps benutzt werden kann und billige Farben giebt. Man soll nicht nöthig haben, den Stoff vorher mit Zinn zu präpariren und die Farben sollen sich ganz so fixiren lassen, wie gewöhnliche Dampffarben. Der Farbstoff wird bis jetzt allein von der Firma W. G. Thompson u. Co. in Manchester verkauft, und soll das englische Pfund (454 Grm.) 1 sh. (10 Sgr.) kosten. Er kann ebenso für den Druck wie zum Färben von Baumwolle, Wolle und Seide benutzt werden. Zum Drucken der rosa und rothen Farben wird zunächst 1 Kilogr. African Red in  $3\frac{1}{3}$  Liter Essigsäure unter Kochen aufgelöst und die Lösung durch Kattun filtrirt. Um nun Dunkelroth zu erzeugen, setzt man zu 1 Liter der obigen Rothlösung  $\frac{1}{3}$  Kilogr. weisse Stärke, kocht, lässt erkalten und setzt der kalten Lösung 2 Liter Fixirungs-Composition hinzu, deren Darstellung unten angegeben ist. Zur Herstellung von rosa Farben nimmt man auf 1 Theil der obigen Farbstofflösung 3, 4 oder 5 Theile der Fixirungs-Composition. Zur Darstellung der letztern wird 1 Liter essigsaure Thonerde von 10 bis 12° B. mit 200 Grm. Stärke verkocht und der Masse 166 Kubikcentim. Essigsäure zugesetzt. Man lässt erkalten und setzt der kalten Lösung noch  $\frac{1}{6}$  Liter einer Auflösung von arseniger Säure in Glycerin hinzu. Die Auflösung der arsenigen Säure stellt man her aus 1 Kilogr. arseniger Säure und 4 Liter Glycerin. Man druckt auf nicht präparirtem Kattun und dämpft dann eine halbe Stunde lang. Auf diese Weise erhält man sehr feurige Farben. Wenn man der Farbstofflösung  $\frac{1}{20}$  bis

1) Färber-Zeit. 1871 Nr. 11; Dingl. Journ. CC p. 245; Polyt. Centralbl. 1871 p. 467; Deutsche Industriezeit. 1871 p. 135.

$\frac{1}{30}$  Fuchsinlösung hinzusetzt, so erhält man Farben, welche das Krapp-Roth und Rosa vollkommen nachahmen. Zur Bereitung der Fuchsinlösung nimmt man 100 Grm. Fuchsin und 5,4 Liter Essigsäure. — Zum Färben der Baumwolle mit dem African Red kann man den Stoff oder das Garn mit essigsaurer Thonerde beizen, trocknen, eine Nacht hängen, im Flus- oder Kreidewasser waschen und in der wässrigen Farbstofflösung ausfärben. Zum Färben der Wolle braucht man kein Mordant. Doch ist es immer gut, mit Alaun und Weinstein zu sieden und mit der Lösung des Farbstoffs in Alkohol auszufärben. Die Färbeoperation für Wolle lässt sich in einem Kessel ausführen.

F. Beilstein und A. Kuhlberg<sup>1)</sup> berichten über Mono- und Din-  
nitro-Naphtalin.

Den von dem Naphtalin abgeleiteten Farbstoffen schliesst sich eine neue Klasse gefärbter Substanzen an, welche Ad. Baeyer<sup>2)</sup> dargestellt und untersucht hat. Erhitzt man Pyrogallussäure mit Phtalsäure (oder besser mit Phtalsäureanhydrid), so färbt sich die anfangs farblose Flüssigkeit roth und wird nach kurzer Zeit beinahe undurchsichtig. Die Schmelze löst sich in heissem Wasser zu einer dunkelrothen Flüssigkeit, die beim Erkalten kleine, körnige Krystalle eines neuen Farbstoffes, den Baeyer Galläin nennt, absetzt. Zur Darstellung im grössern Maassstab hat es sich zweckmässig gezeigt, 1 Th. Phtalsäureanhydrid mit 2 Thln. Pyrogallussäure einige Stunden auf 190 bis 200° bis zum Dickwerden der Masse zu erhitzen. Man löst die Schmelze dann in heissem Alkohol, filtrirt und verdünnt mit Wasser, wobei sich ein sehr reichlicher, aus beinahe reinem Galläin bestehender Niederschlag abscheidet, der nur noch einmal aus heissem verdünnten Alkohol umkrystallisirt zu werden braucht. Der ganze Vorgang hat im Aeussern die grösste Aehnlichkeit mit der Bildung des Anilinroth.

Das Galläin ist im auffallenden Lichte braunroth, im durchfallenden blau; beim Eintrocknen einer Lösung zeigt es einen grüngelben Metallglanz. Beim Erhitzen verkohlt es ohne begleitende Erscheinungen; in heissem Wasser ist es mit rother Farbe schwer, in kaltem beinahe unlöslich, in Alkohol leicht mit dunkelrother Farbe; in Aether ist es schwer löslich, ohne demselben eine Färbung zu ertheilen. Kalilauge löst es zu einer prachtvoll blauen Flüssigkeit, die nach einiger Zeit missfarbig wird; Ammoniak löst es mit violetter Farbe. Mit Thonerde und Eisenoxyd gebeiztes Zeug färbt sich damit ähnlich, wie mit Rothholz, nur etwas blauer. an. Die Farben stehen in der Mitte zwischen denen des Rothholzes und denen des Blauholzes; in Beständigkeit und Schönheit gleichen sie aber ersteren mehr. Die Analyse des Galläins führte anfänglich zu der Formel  $C_{18}H_{14}O_7$ <sup>3)</sup>, später zu der Formel  $C_{20}H_{12}O_7$  (siehe Seite 784). Das Galläin hat grosse Aehnlichkeit mit dem Hämatein. Beide verkohlen ohne Sublimat, beide lösen sich in Kalilauge mit

1) F. Beilstein und A. Kuhlberg, Zeitschrift für Chemie (9) VII p. 211; Chem. Centralbl. 1871 p. 424.

2) Ad. Baeyer, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1871 p. 457, 555 und 663; Dingl. Journ. CCH p. 149; Polyt. Centralbl. 1871 p. 991; Deutsche Industrieseit. 1871 p. 284; Chemic. News 1871 Nr. 607 p. 22.

3) C = 12, O = 16.

blauer, bald schmutzig werdender Farbe, in Ammoniak mit violetter. Wie das Hämatein durch Reduktionsmittel in Hämatoxylin übergeführt wird, welches durch Oxydationsmittel von Neuem Hämatein giebt, so verwandelt sich auch das Gallëin in einer sauern Reduktionsflüssigkeit (verdünnter Schwefelsäure mit Zink) in das farblose Gallin, einen schön krystallisirenden Körper, der, mit Ammoniak übergossen, wieder in Gallëin übergeht, und dem Hämatoxylin sehr ähnlich ist. Die Analyse des Gallins, welches gebeiztes Zeug wie Gallëin färbt, führte zu der Formel  $C_{20}H_{18}O_7$ . Erhitzt man Gallëin mit 20 Theilen concentrirter Schwefelsäure auf  $200^{\circ}$ , so verwandelt sich die rothbraune Farbe der Lösung nach einiger Zeit in eine grünlichbraune. Nach Beendigung der Reaction, welche daran erkannt wird, dass eine Probe, mit Wasser erwärmt, dunkle Flocken bildet, ohne die Flüssigkeit zu färben, gießt man die Masse in viel Wasser und wäscht den sehr voluminösen, beinahe schwarzen Niederschlag mit heissem Wasser aus. Dieser besteht aus reinem Cörulein und trocknet beim Erwärmen im Wasserbade zu einer spröden, bläulichschwarzen Masse ein, die beim Drücken etwas Metallglanz annimmt. Bei  $180^{\circ}$  getrocknet, gab das Cörulein Zahlen, die sich mit der Formel  $C_{20}H_{10}O_7$  vereinigen lassen. Das Cörulein löst sich in heisser concentrirter Schwefelsäure mit olivenbrauner Farbe und krystallisirt beim Erkalten daraus in harten Warzen. In Wasser, Alkohol und Aether löst es sich äusserst wenig, in Essigsäure leichter mit schmutzig grüner Farbe. In heissem Anilin ist es dagegen leicht und mit prachtvoll indigblauer Farbe löslich, die bei Zusatz von etwas Alkohol oder Essigsäure bestehen bleibt. Bei grösserer Verdünnung scheiden sich blaue Flocken ab. Eine solche mit Essigsäure schwach angesäuerte Lösung färbt Wolle indigblau. Das Cörulein löst sich in Alkalien mit schön grüner Farbe, die sich an der Luft nicht verändert; mit den Erden giebt es grüne Lacke. Mit Thonerde gebeiztes Zeug kann damit grün, mit Eisenoxyd gebeiztes braun gefärbt werden; die Farben tragen das Seifen sehr gut und scheinen an Beständigkeit mit den Krappfarben zu wetteifern. Durch Reduktionsmittel wird das Cörulein in Cöruilin übergeführt, welches sich mit gelber Farbe in Aether löst und in dieser Lösung eine schön grüne Fluorescenz zeigt. Am leichtesten wird das Cörulein durch Ammoniak und Zinkstaub reducirt; die grüne Flüssigkeit färbt sich beim Erwärmen gelbroth, oxydirt sich aber an der Oberfläche sofort wieder, so dass die rothe Flüssigkeit mit grünen Blasen bedeckt wird. Die Chinesen besitzen einen grünen Pflanzenfarbstoff, das Lo kao<sup>1)</sup>, der in vielen Beziehungen dem Cörulein ähnlich sieht. Er ist auch blau, giebt einen grünen Thonerdelack und reducirt sich mit Ammoniak und Zinkstaub leicht zu einer dunkelrothen Flüssigkeit, die an der Luft wieder grün wird. Wenn der Unterschied in der Färbung der reducirten Substanz es auch wahrscheinlich macht, dass das Lo-kao nicht mit dem Cörulein identisch ist, so ist es diesem doch so ähnlich, dass man hier eine Verwandtschaft vermuthen möchte, gleich der des Gallëins mit dem Farbstoffe des Blauholzes.

1) Vergl. Jahresbericht 1857 p. 362; 1858 p. 447; 1859 p. 496; 1862 p. 590.

4) *Anthracen und Anthracenfarben*. E. Kopp<sup>1)</sup> hat seine monographische Bearbeitung des Anthracens und der Anthracenderivate<sup>2)</sup> fortgesetzt. Er liefert darin eine genaue Beschreibung der Anthracene des Handels (die Roh-Anthracene der deutschen, englischen und französischen Fabrikation), die Darstellung des chemisch reinen Anthracens, die Eigenschaften des halbgereinigten Anthracens und die des vollkommen gereinigten; er beschreibt ferner die Synthese des Anthracens aus Toluol und durch die Einwirkung des Aethylens und Styrolens auf Benzol und geht dann über zur Schilderung der Derivate des Anthracens (Hydriure, Produkte der Einwirkung des Chlors, Broms und Jodes, und der Einwirkung oxydirender Agentien etc.). Wir enthalten uns aus dieser ausgezeichneten Arbeit E. Kopp's einen Auszug zu geben, da die Abhandlung demnächst im Buchhandel erscheinen und die Fortsetzung der Arbeiten Bolley's<sup>3)</sup> und Ballo's<sup>4)</sup> über die Theerfarben bilden wird.

P. Alfraise<sup>5)</sup> liefert in einer ausführlichen Abhandlung Beiträge zur Geschichte des „wirklichen“ künstlichen Alizarins und kommt zu dem Schlusse, dass das von Graebe und Liebermann zuerst dargestellte Alizarin aus dem Anthracen mit dem Alizarin des Krapps nicht identisch sei. Letzteres liefere beim Behandeln mit Salpetersäure nur Phtalsäure, während das Alizarin aus Anthracen hauptsächlich eine bitterschmeckende Nitrosäure, die für Binitrophenylsäure gehalten wurde, giebt<sup>6)</sup>. Er schlägt für das Pseudo-Alizarin aus Anthracen den Namen Alizapurin vor.

J. Brönnner und H. Gutzkow<sup>7)</sup> patentirtes Verfahren der Dar-

1) E. Kopp, *Monit. scientif.* 1871 p. 531—542; 691—698; *Chemic. News* 1871 Nr. 615 p. 120; 625 p. 241.

2) *Jahresbericht* 1870 p. 599.

3) *Jahresbericht* 1870 p. 654.

4) *Jahresbericht* 1870 p. 655.

5) P. Alfraise, *Monit. scientif.* 1871 Nr. 345 et 346 p. 291—301; *Chemic. News* 1871 Nr. 602 p. 276.

6) Es ist bezüglich der Geschichte der Entdeckung des künstlichen Alizarins hervorzuheben, dass Adolf Strecker schon 1866 in seinem Lehrbuche der organischen Chemie die richtige Formel des Alizarins angab und 1867 hervorhob, dass Alizarin zum Anthracen in derselben Beziehung stände wie Naphtalinsäure zum Naphtalin. Epochemachend für die technische Darstellung des Alizarins aus Anthracen war ferner die Entdeckung der Sulfosäuremethode, an der ohne alle Widerrede Aug. Kekulé den grössten Antheil hat. Es handelte sich um die Einführung von zwei Hydroxylgruppen. Kekulé zeigte den zu betretenden Weg; indem er von der Sulfosäure ausging, gelang es Benzol in Phenol überzuführen. Kekulé selbst (vergl. dessen *Chemie der Benzolderivate oder der aromatischen Substanzen*, 1867 p. 448) nennt die zu Grunde liegende Reaktion „ausnehmend nett“. Die erste technische Anwendung davon wurde gemacht 1868 von H. Wichelhaus (vergl. Ballo. *Naphtalin*, 1870 p. 64) bei der Darstellung von Naphtol aus Naphtalin, die zweite bei der Ueberführung des Anthracens in Alizarin. Kekulé's unvergleichlich schöne Methode war es, welche die Alizarinfabrikation im Grossen erst möglich machte!

R. Wgr.

7) J. Brönnner und H. Gutzkow, *Bayer. Industrie- und Gewerbebl.* 1870 p. 214; *Dingl. Journ.* CXIX p. 332; *CCI* p. 545; *Polyt. Centralbl.* 1871 p. 1453; *Chem. Centralbl.* 1871 p. 237, 680.

stellung von Anthracen und von Alizarin<sup>1)</sup> ist nun nach dem Wortlaute des bayerischen Patentes ausführlich beschrieben worden.

Tuchschmid<sup>2)</sup> hat die von P. Bolley<sup>3)</sup> begonnenen Untersuchungen über die Nitroprodukte des Anthracens fortgesetzt und sich besonders mit dem Studium der Einwirkung von Zink und Kalilauge auf Mononitroanthracen befasst, wobei er Azoxyanthracen  $C_{20}H_{18}N_2O$  ( $C = 12$ ;  $O = 16$ ) erhielt. Er setzt seine Untersuchungen fort.

C. Graebe und C. Liebermann<sup>4)</sup> geben zu früheren Mittheilungen über Anthracenderivate Ergänzungen.

Th. Petersen<sup>5)</sup> giebt Beiträge zur Kenntniss der Constitution des Alizarins.

Ueber einige Stickstoffverbindungen des Anthrachinons haben R. Böttger und Th. Petersen<sup>6)</sup> ausführliche Mittheilung gemacht. Das Anthrachinon nitriert sich bekanntlich nicht beim Behandeln mit Salpetersäure; wol aber wird bei der Oxydation des Anthracens mit Salpetersäure neben Anthrachinon ein dinitriertes Anthrachinon, Anderson's Binetrooxanthracen, Fritzsche's Oxybinetrophoten, erhalten. So indifferent sich das Anthrachinon gegen Salpetersäure allein zeigt, so leicht wird es durch ein Gemisch von englischer Schwefelsäure und concentrirter Salpetersäure nitriert. Der hierbei erhaltene Körper, welcher nach den neuerdings von den Verf. ausgeführten Analysen sich wirklich als ein Dinitroanthrachinon erwiesen hat, fällt aus seiner salpeterschwefelsauren Auflösung durch Eingiessen in Wasser in gelblichweissen Flocken aus, welche in Wasser unlöslich, in Alkohol und Benzol schwer, in Aether noch schwerer löslich sind und aus diesen Lösungsmitteln in kleinen körnigen, beinahe farblosen Krystallchen erhalten werden können. Bei etwa  $250^{\circ}$  backt er zu einer braunen Masse zusammen, woraus in höherer Temperatur allmählig, aber unter theilweiser Verkohlung des Rückstandes, gelbe bis bräunliche Krystalle von ähnlichen Formen, wie die aus Lösungsmitteln erhaltenen, sublimiren. Aus diesem Dinitroanthrachinon, welches beim Behandeln mit schmelzendem Aetzkali reichliche Mengen von Alizarin liefert, die beiden Nitrogruppen also offenbar in der Stellung der beiden Hydroxyle des Alizarins enthält, gewannen die Verf. nun mehrere bemerkenswerthe neue Abkömmlinge.

Dass dieser Nitrokörper mit Zink und Essigsäure eine rothe Lösung giebt, war schon Fritzsche bekannt. Die Verf. wandten zum Reduciren der

1) Jahresbericht 1869 p. 601.

2) Tuchschmid, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1871 p. 61; Chem. Centralbl. 1871 p. 86; Bullet. de la soc. chim. 1871 p. 128.

3) Jahresbericht 1870 p. 601.

4) C. Graebe und C. Liebermann, Ann. der Chem. und Pharm. CLX p. 121—145; Chem. Centralbl. 1871 p. 43.

5) Th. Petersen, Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 1871 p. 301; Chem. Centralbl. 1871 p. 800.

6) R. Böttger und Th. Petersen, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1871 p. 226 und 778; Ann. der Chem. und Pharm. CLX p. 145; Journ. für prakt. Chemie IV p. 324; Polyt. Centralbl. 920 und 1431; Chem. Centralbl. 1871 p. 544—724; Jahrbuch für Pharm. XXXV p. 308; Monit. scientif. 1871 p. 301.

Nitrogruppen zwei Reagentien an, welche sie überhaupt für ähnliche Fälle besonders empfehlen, nämlich eine kalische Zinnoxidullösung und eine Auflösung von krystallisirtem Natriumsulphhydrat, letztere dem zu gleichen Zwecken gebrauchten Ammoniumsulphhydrat häufig vorzuziehen. Mit Hilfe dieser oder auch anderer Reduktionsmittel verwandelt sich das Dinitroanthrachinon leicht in das entsprechende Diamidoanthrachinon, welches Böttger bereits früher als Anthracen-Orange<sup>1)</sup> beschrieben hat. Zu seiner Darstellung bedient man sich am besten einer Auflösung von Natriumsulphhydrat. Beim Erwärmen damit entsteht zuerst eine tief smaragdgrüne Flüssigkeit, aus welcher sich das neue Amid als lebhaft zinnoberrothes Pulver sehr bald ausscheidet. In Weingeist, Aether, Essigäther und anderen Lösungsmitteln ist es mit hyacinth- bis himbeerrother Farbe mehr oder weniger leicht auflöslich, kaum in Wasser, reichlich in Säuren, namentlich concentrirten; aus verdünnten Säurelösungen scheidet es sich allmählig wieder pulverig ab; seine basischen Eigenschaften sind überhaupt nur schwach. Es schmilzt bei 236° zu einer dunkel kirschrothen Flüssigkeit, mit grünlichem Oberflächenreflex nach dem Erkalten; schon unter dieser Temperatur sublimirt es in prächtigen, granatrothen, oft federförmig vereinigten, flachen Nadeln mit grünlichem Flächenschein. Auch aus Weingeist und Aether krystallisirt es in kleinen Nadeln. Beim Schmelzen mit ätzendem Alkali entsteht reichlich Alizarin<sup>2)</sup>.

Leitet man salpetrige Säure in die ätherische Lösung des Diamidoanthrachinons, so erfolgt alsbald die Ausscheidung eines zarten, bräunlich-violetten, leicht veränderlichen und in etwas erhöhter Temperatur (68° beobachtet) unter starkem Aufblähen von voluminöser Kohle schwach verpuffenden Pulvers. Die Analysen desselben entsprechen der Formel  $C_{14}H_8N_4O_4$ . In Weingeist und auffallender Weise schon in Wasser löst sich dieser Körper mit schön violetter Farbe; er ist aber unlöslich in Aether. Wird seine violette wässrige (oder alkoholische) Auflösung gekocht oder längere Zeit in der Kälte stehen gelassen, so fällt ohne merkliche Stickstoffentwicklung neben einem braunen Zersetzungsprodukt regenerirtes Diamid nieder.

Sehr bemerkenswerth ist das Verhalten des Dinitroanthrachinons gegen concentrirte Schwefelsäure, bei deren Einwirkung ein schöner, violetter Farbstoff in grosser Menge gebildet wird. Zur Darstellung desselben wird das Dinitroanthrachinon in einem Uebermaass englischer Schwefelsäure (etwa 1 Th. in 18 Th.) aufgelöst und im Sandbade erwärmt. Bei ungefähr 200° beginnt eine mässige Entwicklung von schwefeliger Säure; dabei wird die zuerst braungelbe Flüssigkeit tief braunroth. Bei heftiger werdender Reaktion entfernt man eine Zeit lang die Wärmequelle; man erwärmt darauf langsam weiter, bis die Flüssigkeit zur Ruhe gekommen ist, und die

1) Jahresbericht 1870 p. 611.

2) C. Liebermann bezweifelt, dass dieser Körper Alizarin sei (Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1871 p. 230 und 779). R. Böttger und Th. Petersen halten jedoch (Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1871 p. 778) ihre frühere Behauptung aufrecht.

Entbindung von schwefeliger Säure aufgehört hat. Die Masse wird sodann in kaltes Wasser geschüttet; die gefällten dunkel bräunlichrothen Flocken werden sehr gut ausgesüsst, wiederholt in verdünntem Alkali aufgelöst und durch Säure wieder gefällt, endlich aus weingeistiger Auflösung durch langsames Verdampfen wieder ausgebracht. Eine schwarze, humöse Masse, sowie eine kleine Menge eines ähnlichen, aber mit noch mehr blauer Farbe und schwerer in Alkalien (die Verf. bedienten sich mit gutem Erfolg des Ammons) löslichen Farbstoffes bleibt dabei zurück. Der sehr beständige neue Farbstoff, welcher auch bei Behandlung von Anthrachinon mit einem Uebermaass von concentrirter Schwefelsäure und wenig Salpetersäure (etwa 16 bis 18 Th. englische Schwefelsäure und 1 Th. Salpetersäure von 1,50) erhalten werden kann, ist ein wenig mit pfirsichblüthrother Farbe in Wasser, leicht in Alkohol, Aether, Essigäther, Chloroform, schwerer in Benzol mit prachtvoll roth-violetter Farbe löslich; er scheidet sich aus diesen Lösungsmitteln beim langsamen Verdunsten krystallinisch körnig violettroth, beim schnelleren Verdampfen, namentlich aus Weingeist in violettbraunen, wie gewisse Goldkäfer metallisch glänzenden Krusten ab. Concentrirte Essigsäure löst ihn mit schön fuchsinrother, concentrirte Schwefelsäure mit tief hyazinthrother, Alkalien, auch Ammoniak (weniger lebhaft) mit violettblauer Farbe. Beim Erhitzen schmilzt er zu einer violettrothen Flüssigkeit; aber nur ein kleiner Theil sublimirt violettroth krystallinisch, das Meiste verkohlt dabei. Die Analysen entsprechen der Zusammensetzung  $C_{14}H_8N_2O_4$ . Dieser die Baumwolle auch ohne Beize violett färbende Körper entwickelt mit schmelzendem Aetzkali Ammoniak; die Masse bleibt lange violettblau (Alizarin konnte bislang darin nicht constatirt werden), bis sie sich unter Verkohlung weiter verändert. Bei Behandlung mit Zink und Schwefelsäure tritt allmälige Entfärbung und Zersetzung ein.

F. Reverdin<sup>1)</sup> (in Zürich) hat künstliches Alizarin untersucht, welches aus der Fabrik von Gebr. Gessert in Elberfeld stammte und eine dicke, gelbe Flüssigkeit von 10 Proc. Farbstoffgehalt darstellte. Beim Erhitzen sublimirte daraus das Alizarin in rohen Nadeln, daneben fanden sich in ziemlich beträchtlicher Menge orangegelbe und sehr wenig hellere Nadeln. Alizarin und die dunkler orangegefärbten Nadeln lösten sich in Natronlauge mit blauer Farbe, die beim Verdünnen mit Wasser in Rosa überging, die helleren Nadeln blieben zurück; sie waren schwer löslich in Alkohol, durch Wasser aus der alkoholischen Lösung nicht wieder fällbar. Ihre Menge war nicht genügend, um damit eine Analyse ausführen zu können; Reverdin hat sich aber überzeugt, dass der fragliche Körper nicht, wie man etwa vermuthen könnte, Anthrachinon sei; zu einer genauern Untersuchung müssen erst etwas grössere Mengen desselben dargestellt werden. Wie Lieberman gezeigt hat, enthalten fast alle künstlichen Alizarine auch Monoxy-Anthrachinon. Besser als das vorgeschlagene Barytwasser eignet sich zur Trennung dieses Körpers vom Alizarin Kalkmilch. Da nämlich der alizarin-

1) F. Reverdin, Monit. scientif. 1871 p. 679; Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1871 p. 402; Deutsche Industriezeit. 1872 p. 24.



saure Baryt in heissem Wasser nicht vollständig unlöslich ist, so erhält man auf Zusatz von Salzsäure zu dem rosafarbigem Filtrat dunkel orangefgelbe Flocken, die, wie eine Färberprobe zeigt, noch Alizarin beigemengt enthalten, während beim Ausziehen von künstlichem Alizarin mit Kalkmilch ein Filtrat entsteht, aus welchem mit Salzsäure direct Monoxy-Anthrachinon gefällt wird, das gebeizte Stoffe nicht mehr färbt und in Natronlauge mit rothbrauner Farbe sich löst. Der alizarinsaure Baryt, eine dunkelviolettf gefärbte Masse von metallischem Glanz, zerfällt bei der trockenen Destillation, ohne das dabei theerartige Produkte auftreten, in Baryumcarbonat, Wasser, Kohle und Anthrachinon, welches letztere in hellgelben Nadeln sublimirt. Hingegen liefern die Kalk- und Barytverbindungen des Purpurins bei gleicher Behandlung nicht Anthrachinon, wie man bei Betrachtung des Purpurin als Trihydroxyl-Anthrachinon erwarten sollte, sondern ein gelbbraunes Oel, das erst nach einiger Zeit erstarrt. Auch tritt im rohen künstlichen Alizarin kein Purpurin neben Alizarin auf. Bei den Färbeproben ergab das rohe Alizarin sehr schöne Farbentöne, sogar schönere als das sublimirte; die brillantesten Nüancen, namentlich in Roth und Rosa, erhielt man jedoch aus dem durch Behandlung mit Barytwasser von gelber Substanz gereinigten Alizarin. Ein neues Verfahren zur Darstellung reinen Alizarins aus künstlichen Alizarinpräparaten ist nach G. Auerbach folgendes. Rohes Alizarin wird in Natronlauge gelöst und dadurch von Verunreinigungen (Anthrachinon, Anthracen etc.) getrennt. In der Lösung des Alizarins wird sodann anhaltend Kohlensäure eingeleitet, wodurch aus der rothen Flüssigkeit ein röthlicher Niederschlag, bestehend aus Natriumbicarbonat, Alizarin und alizarinsaurem Natron, gefällt wird, während gleichzeitig die Wände des Gefässes mit gelben Krusten von Alizarin sich bedecken. Der Niederschlag mehrmals mit Wasser gewaschen, liefert durch Zersetzung mit Salzsäure oder Schwefelsäure das Alizarin als schöne orange Flocken, die sich in Natronlauge völlig mit blauer Farbe lösen; ein unreines, in Natronlauge nicht vollständig lösliches Alizarin erhält man aus dem Filtrat durch Zusatz von Säuren.

In einer längeren Abhandlung über den Krapp und dessen Farbstoffe bringt Crace Calvert<sup>1)</sup> Beiträge zur Geschichte der künstlichen Darstellung des Alizarins.

W. H. Perkin<sup>2)</sup> theilt einige Beobachtungen über künstliches Alizarin mit. Den Farbstoff, welcher entweder nach Graebe und Liebermann's ursprünglichem Verfahren oder aus der Sulfosäure des Anthrachinons erhalten wird, hat der Verf. stets als Alizarin angesprochen. Man hat jedoch die Identität dieses Stoffes mit Krapp-Alizarin in Frage ziehen wollen. Der Verf. hat deshalb einige Versuche hierüber angestellt und die zwei Produkte auf das sorgfältigste neben einander geprüft. Zu diesem Zweck verwendete er sowol gereinigtes sublimirtes als unsublimirtes künst-

1) Crace Calvert, Monit. scientif. 1871 p. 880.

2) W. H. Perkin, Journ. of the chemic. Society (2) IX p. 13; Ann. der Chemie und Pharm. CLVIII p. 315; Journ. f. prakt. Chemie III p. 320; Dingl. Journ. CCH p. 153; Polyt. Centralbl. 1871 p. 905; Chem. Centralbl. 1871 p. 245.

liches Alizarin und zum Vergleich gereinigtes sublimirtes Alizarin aus Krapp-extrakt. Beide, natürliches wie künstliches, krystallisiren in Nadeln, welche gewöhnlich gekrümmt sind, namentlich wenn sie klein sind. Beide bilden mit kaustischem Alkali violette Lösungen von gleichem Farbenton. Auf gebeizten Zeugen bringen beide die gleichen Farben hervor, welche gleichmässig die Behandlung mit Seife ertragen; beide besitzen gleichen Farberwerth. In Alkohol gelöst, erzeugen sie mit essigsaurem Kupfer purpurfarbige Lösungen von genau gleicher Farbennüance. Mit dem Spectroskop untersucht, erzeugen ihre kalischen Lösungen die gleichen Absorptionsbänder. Endlich giebt das präcipitirte Alizarin aus Anthracen bei Zersetzung mittelst Salpetersäure Phtalsäure. Nach den erwähnten Reaktionen — andere prägnante Reaktionen von Alizarin sind dem Verf. nicht bekannt — muss man künstliches und natürliches Alizarin als identisch ansehen.

Man wollte das künstliche Alizarin nicht als Ersatzmittel für Krapp gelten lassen; die Krappfarben würden nicht durch reines Alizarin erzeugt, es wirkten dabei noch andere Farbstoffe mit. Nun ist aber neben Alizarin die einzige färbende Substanz des Krapps, welche die Schönheit der Farben nicht beeinträchtigt, das Purpurin. Dieser Körper ist vom Alizarin in vielen seiner Eigenschaften verschieden. Er löst sich z. B. in Alkalien mit hellrother Farbe, während Alizarin eine schön violette Lösung giebt. Seine Lösung in Alaun ist blassroth mit gelber Fluorescenz; Alizarin ist in Alaun nahezu unlöslich. Seine optischen Eigenschaften sind auch sehr charakteristisch und von denen des Alizarins verschieden; ganz besonders ist dies der Fall mit seiner Lösung in Alaun, deren Spectrum im grünen Theile zwei Absorptionsbänder zeigt; Alizarin giebt solche nicht. Stokes hat gezeigt, dass diese Unterschiede so ausgesprochen sind, dass man in einer Krappmenge, nicht so gross wie ein Stecknadelkopf, Alizarin und Purpurin nachweisen kann. Es ist daher die Entdeckung eines jeden dieser Farbstoffe auf einem mit Krapp gedruckten Stücke nicht schwer. Schunk bemerkt, er sei durch eine lange Reihe von Versuchen zu dem Schluss gekommen, dass das Endresultat der Krappfärberei lediglich in der Verbindung von Alizarin mit den verschiedenen angewendeten Beizen bestehe. Er empfiehlt als leichtesten Weg, Alizarin im Kleinen rein zu bekommen, das Ausziehen desselben aus Krappdrucken. Der Verf. hat auch in dieser Beziehung einige Versuche gemacht und auf fertigem Krappdruck nur Alizarin gefunden; selbst mit dem Spectroskop konnte er kein Purpurin entdecken. Man kann sich davon leicht überzeugen, wenn man aus einem mit Krapp gefärbten Stoff die Beize durch Salzsäure entfernt und den Farbstoff auf dem Zeuge mit Kalilauge behandelt. Man wird dann eine blauviolette Lösung erhalten, wie mit reinem Alizarin. Wäre Purpurin in irgend nachweisbarer Menge vorhanden, so würde die Farbe der Lösung sich mehr und mehr dem Purpurroth nähern, entsprechend dem Procentgehalt an Purpurin. Der Verf. will damit nicht behaupten, dass dieser Farbstoff niemals auf mit Krapp oder Garancin gefärbten Zeugen vorkomme; aber darüber kann kein Zweifel sein, dass, je ächter und brillanter die Farbe, desto reiner das Alizarin ist, welches sich an Beizen verbunden hat.

Der Verf. erwähnte schon der Absorptionsspectren von Alizarin und Purpurin. Es ist hier noch eine dritte Substanz zu besprechen, die unter gewissen Umständen ein Absorptionsspectrum giebt, dem des Alizarins so ähnlich, dass man sie bei der Prüfung mit dem Prisma leicht mit Alizarin verwechseln könnte, nämlich die Sulfoxanthrachinonsäure  $C_{14}H_6O_2OH,SO_3H^1)$ . Aus einer der Abhandlung beigegebenen Spectraltafel ist zu sehen, dass diese Säure, in alkoholischem Kali gelöst, zwei Absorptionsbänder von nahezu gleicher Lage giebt, wie bei Alizarin unter gleichen Umständen. Sie lässt sich jedoch von letzterem unterscheiden, wenn zur Untersuchung Lösungen in wässrigem Kali angewendet werden; dann giebt sie ein drittes Absorptionsband nahe bei E, welches, wenn auch nicht sehr dunkel, doch vollkommen deutlich ist. Alizarin in wässrigem Kali bewirkt eine mehr gleichmässige Lichtabsorption, und die Bänder sind nicht so scharf, wie bei der alkoholischen Lösung. Nach Stokes ist auch in diesem Falle ein drittes Absorptionsband zu bemerken, welches aber so schwach ist, dass es sich in der allgemeinen Dunkelheit fast verliert. In ihren chemischen Eigenschaften unterscheidet sich die Sulfoxanthrachinonsäure wesentlich vom Alizarin; denn sie ist in Wasser löslich und unlöslich in Aether, während Alizarin sich gegen diese Lösungsmittel umgekehrt verhält.

Ed. Schunck<sup>2)</sup> veröffentlichte einen Aufsatz über den von ihm entdeckten gelben Farbstoff, welcher stets dem künstlichen Alizarin beigemengt gefunden wird, und dem er den Namen Anthraflavinsäure giebt. Um diesen Farbstoff abzuscheiden, verfuhr er folgendermassen: Das künstliche Alizarin, so wie es im Handel sich findet, wurde mit verdünntem Aetznatron behandelt, wodurch der grösste Theil sich löste; es blieb eine kleine Menge eines gelben Pulvers zurück, das nach dem Waschen und Trocknen beim Erhitzen Anthrachinon-Krystalle gab. Zur Natronlösung ward Säure im Ueberschusse gesetzt, wodurch ein voluminöser, braungelber Niederschlag erzeugt wurde. Der Niederschlag ward filtrirt und in kochendem Alkohol gelöst, aus dem beim Erkalten nahezu reines Alizarin in glimmerähnlichen Schuppen sich abschied. Die Mutterlauge enthielt natürlich noch Alizarin, das durch essigsaures Blei gefällt wurde. Die vom Blei-Niederschlage getrennte Flüssigkeit wurde verdampft, und so ein gelbbrauner Rückstand erhalten, der zum grössten Theile die neue Säure enthielt. Um sie von den verschiedenen Begleitern abzusondern, löste man den Rückstand nach dem Waschen mit Wasser und mit Alkohol in Aetznatron, kochte die Lösung und setzte derselben Chlorbarium zu. Die filtrirte Lösung schied beim Erkalten das krystallinische Barytsalz der Säure ab. Dieses Salz ward durch Umkrystallisiren aus kochendem Wasser gereinigt und durch Salzsäure zersetzt, wodurch die Anthraflavinsäure in citronengelben Flocken ausgeschieden wurde. Die Flocken wurden nach dem Waschen in kochendem Alkohol

1) C = 12; O = 16.

2) Ed. Schunck, Chemic. News 1871 Nr. 593 p. 157; Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1871 p. 359; Dingl. Journ. CCII p. 169; Polyt. Centrbl. 1871 p. 723; Chem. Centralbl. 1871 p. 275; Deutsche Industriezeit. 1871 p. 164

gelöst, aus welcher Lösung die Säure in gelben, seidenfeinen Nadeln krystallisirte. Die Anthraflavinsäure ist löslich in Alkohol und Aether, weniger in kochendem Wasser und gar nicht in kaltem Wasser, in Benzol und in Schwefelkohlenstoff. Sie bildet mit den Alkalien, den alkalischen Erden und einigen schweren Metallen entschieden charakterisirte Salze; doch ist sie im Ganzen eine schwache Säure, da die meisten ihrer Verbindungen sich leicht zersetzen. Diejenigen Verbindungen, welche in Wasser löslich sind, geben gelbe Lösungen, niemals rothe. Es ist die Gegenwart dieser Säure in Roh-Alizarin, welche die Farbe der alkalischen Lösungen desselben beeinflusst, nämlich das den Lösungen des reinen Alizarins eigenthümliche Violett in Roth umwandelt. Aus demselben Grunde zeigt auch das Spectrum einer Lösung von rohem Alizarin die Absorptionslinien minder deutlich, als eine Lösung des reinen Alizarins. Alkalische und alkoholische Lösungen der Anthraflavinsäure haben übrigens keine Absorptionsbänder, sondern schneiden nur das blaue Ende des Spectrums ab; allein eine Lösung der Säure in concentrirter Schwefelsäure zeigt ein breites, scharf begrenztes Band zwischen Blau und Grün. Obgleich die Verbindungen der Anthraflavinsäure intensiv gelb gefärbt sind, besitzt doch keine derselben färbende Eigenschaften. Die Säure ist zweibasisch, und ihre Formel, wie solche aus der Untersuchung des Silber- und des Bariumsalzes sich ergibt, ist  $C_{30}H_{10}O_8$ . Schunck betrachtet diese Säure als ein Alizarin, in welchem ein Wasserstoff durch ein Methyl ersetzt ist. Dass die beiden Körper nicht nur scheinbar, ihren Formeln nach, sondern auch in Wirklichkeit in nahen Beziehungen zu einander stehen, ist dadurch bewiesen, dass die Anthraflavinsäure durch Behandlung mit Aetzkali Alizarin liefert. In welcher Weise die Säure mit ihren 15 Atomen Kohlenstoff aus Anthracen mit bloß 14 Atomen Kohlenstoff sich bildet, ist freilich schwer zu begreifen. Schunck dachte anfangs, dass das von ihm benutzte Alizarin von einem Anthracen herkommen möchte, dem vielleicht ein höherer Kohlenwasserstoff, etwa Methylantracen,  $C_{30}H_{12}$ , beigemischt gewesen wäre; allein Perkin, aus dessen Fabrik das Alizarin stammte, versichert, dass es aus absolut reinem Anthrachinon bereitet worden ist. Um nun den der Anthraflavinsäure zugehörigen Kohlenwasserstoff näher kennen zu lernen, hat Schunck dieselbe mit etwa dem 50fachen Gewichte gepulverten Zinkes erhitzt; er erhielt ein krystallinisches Sublimat, das in den meisten seiner Eigenschaften dem Anthracen gleich kam; doch da wegen Mangels an hinreichendem Material keine Analyse des reducirten Körpers vorgenommen werden konnte, zögert Schunck, denselben für identisch mit Anthracen zu erklären. Sollte diese Vermuthung sich als Thatsache erweisen, so würde dies der Behauptung von Graebe und Liebermann entgegen sein, der zufolge ein Kohlenwasserstoff, erhalten durch Einwirkung von Zink auf einen organischen Körper, ebenso viele Atome Kohlenstoff enthält, als die ursprüngliche Substanz <sup>1)</sup>.

C. Liebermann<sup>1)</sup> beschreibt ein Nebenprodukt der Alizarinfabrikation. Bei kräftiger Einwirkung des Kalis auf Anthrachinonsulfosäure bilden sich Alizarin- und Monooxyanthrachinonsulfosäure, bei schwächerer Einwirkung dagegen eine vom Alizarin verschiedene Substanz, die jedoch beim Schmelzen mit Kali in Alizarin übergeht. Diese Verbindung findet sich in geringen Mengen fast in jedem künstlichen Alizarin. Von demselben lässt sie sich leicht durch ihre Löslichkeit in Barytwasser, welchem sie eine rothbraune Farbe ertheilt, trennen; man reinigt den aus der Barytlösung durch Salzsäure erhaltenen gallertartigen gelben Niederschlag durch Sublimation, welche gelbe Flocken oder Blättchen liefert, die aus Essig leicht in gelben Nadeln krystallisiren. Alkalien lösen die Verbindung mit rothbrauner Farbe; sie färbt die Beizen nicht an, giebt aber mit Bleizucker einen hellgelben Niederschlag. Die so gewonnene Substanz wurde dem Verf. von Hrn. Caro in Mannheim zu weiterer Untersuchung zugestellt. In ihren Eigenschaften ähnelt dieselbe dem Rochleder'schen Isoalizarin so sehr, dass der Verf. hoffte, diesem Begleiter des natürlichen Alizarins auch in der Kalischmelze des künstlichen begegnet zu sein. Eine ätherartige Verbindung zweier Alizarin-Moleküle, welche sich von der Rochleder'schen Formel nur um 1 H unterschiede, könnte zudem in der Kalischmelze leicht zu Alizarin zerfallen. Die Analyse zeigte aber, dass die Verbindung Monooxyanthrachinon  $C_{14}H_7 \left\{ \begin{smallmatrix} O_2 \\ OH \end{smallmatrix} \right\}$ <sup>2)</sup> ist. Der Uebergang derselben in Alizarin beim Schmelzen mit Kali (welcher wegen der eintretenden Farbenreaktion dazu dienen könnte, die Oxydation in der Kalischmelze anschaulich zu machen)  $(C_{14}H_7 \frac{O_2}{OH} + O = C_{14}H_6 (\frac{O_2}{OH})_2)$  erklärt die früher von Graebe und dem Verf. beobachtete Thatsache, dass Monobromanthrachinon beim Schmelzen mit Kali nicht in das Mono-, sondern in das Bioxyderivat übergeht. Ob eine der Bisulfosäure beigemischte Anthrachinonmonosulfosäure das beschriebene Produkt entetehen lässt, oder ob dasselbe auch aus reiner Anthrachinonbisulfosäure sich bildet, konnte bisher nicht sicher festgestellt werden. Einige Versuche sprechen für letztere Reaktion; dass sie nicht unmöglich ist, beweist die in jeder Alizarinschmelze stattfindende Rückbildung von Anthrachinon.

#### Preisfrage.

Der Verein zur Beförderung des Gewerbfleisses in Preussen hat für das Jahr 1871 folgende Preisfrage ausgeschrieben: „Die silberne Denkmünze oder deren Werth und ausserdem 150 Thaler für eine erschöpfende Abhandlung über die fabrikmässige Darstellung, die Bildungsweise und chemische Constitution des Corallins (auch Aurin, Rosolsäure oder Päonin genannt) und des sich daraus ableitenden blauen Farbstoffes des Azulins. Der nach Kolbe und Schmitt

1) C. Liebermann, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1871 p. 108; Dingl. Journ. CXCIX p. 414; Chem. News 1871 Nr. 591 p. 142; Polyt. Centrbl. 1871 p. 330; Chem. Centralbl. 1871 p. 162.

2) C = 12; O = 16.

(Jahresbericht 1861 p. 536; 1866 p. 572) bei Einwirkung eines Gemisches von Oxalsäure und Schwefelsäure auf Phenol sich bildende rothe Farbstoff, das Corallin, welches in der Druckerei, Färberei und Farbenlack-Fabrikation eine ziemlich verbreitete Anwendung findet, so wie der bei der Einwirkung von Anilin auf das Corallin sich bildende blaue Farbstoff, das Azulin, sind bis jetzt nicht chemisch untersucht. Die genaue Kenntniss der Bildungsweise und chemischen Zusammensetzung dieser beiden Farbstoffe dürfte ohne Zweifel auch von technischem Interesse sein und die Lösung obiger Frage würde fördernd auf den betreffenden Industriezweig einwirken.“

γ) Färberei und Zeugdruck.

C. Bollé<sup>1)</sup> (in Manchester) berichtet über Ensom und Spence's Verfahren der Wollwäscherei und Wollfärberei. Im Wesentlichen besteht dasselbe im Durchblasen von comprimierter Luft durch die Bottiche, während die Wolle sich darin in den verschiedenen Laugen befindet, damit letztere dadurch zertheilt und umgewendet werde.

Zur Anlage gehört zunächst eine Anzahl von Wasch- und Färbebottichen, welche in gleichem Niveau stehen und durch Rohre mit Ventilabschluss mit einander in Verbindung stehen. Jeder derselben ist mit Röhren und Ventilen zum Ein- und Ablassen von Dampf und Wasser versehen. Ausser diesen bedarf man noch einer Anzahl kleinerer Bottiche, in welchen sich concentrirte Lösungen der verschiedenen zum Färben nöthigen Flüssigkeiten befinden; diese stehen höher, als die Waschbottiche, und jeder derselben hat eine Rohrleitung mit Ventil nach jedem der letzteren. Zum Durchblasen der Luft dient eine einfach wirkende Dampfmaschine von 34 Zoll Cylinder-Durchmesser und ca. 3 Fuss Hub. Der Dampf tritt nur unter den Kolben und hebt denselben; ein direct an der Kolbenstange angebrachtes Gegengewicht bewirkt den Niedergang; die Steuerung ist eine einfache Hebelsteuerung, ähnlich wie bei Wasserhaltungs-Maschinen. Das obere Ende des Cylinders hat mit der Hand zu öffnende Ventile zum Einlass für atmosphärische Luft, Wasser oder andere Flüssigkeiten, sowie Rohrleitung mit Ventilverschluss nach jedem der Waschbottiche. Eine solche Maschine soll für 35 bis 40 Bottiche ausreichen; doch wurde das Verfahren nur in Verbindung mit vier Wasch- und Färbebottichen gezeigt, welche von Holz,  $7\frac{1}{2}$  Fuss lang und 3 Fuss breit und tief waren und ungefähr 1700 Gallonen (à 4,5 Liter) fassen. Dieselben enthalten einen eisernen falschen Boden; der Abstand derselben vom wahren Boden und die Grösse und Anordnung der Löcher sind wesentlich zum Gelingen der Operation und durch fortgesetzte Versuche ermittelt worden. Die verschiedenen Ventile sind so angeordnet, dass sie von einer Stelle aus durch einen Wärter geöffnet werden können, und mit Nummern und sonstigen Bezeichnungen versehen. Zur Verbindung dienen durchweg 4zöllige Rohre; der angewendete Dampf hatte etwa 40 Pfund Spannung und war in einem gewöhnlichen cornischen Kessel erzeugt.

1) C. Bollé, Deutsche Industriezeit. 1871 p. 283; Dingl. Journ. CCI p. 435; Olyt. Centralbl. 1871 p. 1090.

Das Verfahren ist nun folgendes. Ein Bottich wird mit Wasser gefüllt in welches Dampf eingelassen wird, bis es eine Temperatur von ca. 75° C erreicht hat; die zum Waschen je nach Beschaffenheit der Wolle nöthigen Chemikalien werden inzwischen zugesetzt. Die Dampfmaschine wird dann angelassen und presst eine oder zwei Füllungen von Luft in den Raum unter dem falschen Boden des Bottichs, welche in Folge der Verhältnisse des Fassungsraumes des Cylinders zu den Auslassöffnungen und der geeigneten Kolbengeschwindigkeit mit einer Pressung von etwa 25 Pfund pro Quadratzoll in das Wasser tritt, dasselbe in heftige Wallung versetzt und dabei alle Materialien vollkommen mischt; die Luft entweicht natürlich an der Oberfläche. Ein Ballen Wolle wird dann von der Emballage befreit und ohne weitere Zertheilung in den Bottich geworfen. In drei Minuten und mit einer Dutzend Durchblasungen wird derselbe mit geringer Nachhilfe des Arbeiters vollkommen zertheilt, durchnässt und eingetaucht. Dann wird Dampf eingelassen, und die Wolle etwa eine Viertelstunde lang gekocht, wobei ab und zu ein oder zwei Mal durchgeblasen wird, um die Wolle in der Flüssigkeit umzuwenden und die Temperatur in dem ganzen Bottich zu egalisiren. Wenn die Wolle genug gewaschen ist, wird die heisse Flüssigkeit in den nächsten Bottich gelassen, der, in gleichem Niveau stehend, sich halb füllt; durch Wechsel der Ventile wird der Cylinder dann, anstatt mit der Luft, mit dem ersten Bottich in Verbindung gesetzt und pumpt den Rest der Flüssigkeit aus diesem in den zweiten Bottich, was etwa 12 Hübe erfordert. Die Lauge wird dann durch Zusatz von Chemikalien verstärkt, und es kann ein zweiter Ballen in dem zweiten Bottich gleich in Angriff genommen werden. Die Wolle im ersten Bottich muss nun gespült werden. Dazu wird derselbe mit Wasser gefüllt, wieder ab und zu Luft durchgeblasen, und die Wolle umher geschleudert. Nach etwa 10 Minuten wird dieses Wasser abgelassen und durch frisches ersetzt, mit welchem dasselbe Verfahren etwa 15 Minuten lang wiederholt wird. Darauf wird dasselbe abgelassen, und das Färben begonnen. Aus den höher gelegenen Bottichen mit concentrirten Laugen wird dann nach Bedarf die eine oder andere Flüssigkeit nebst Wasser und Dampf in die Wolle gelassen, das Ganze im Kochen erhalten, und ab und zu durchgeblasen; die gebrauchte Flüssigkeit wird dann in den zweiten Bottich, in welchem der zweite Ballen inzwischen gewaschen und gespült worden ist, theils durch Gravitation und theils durch Pumpen mittelst des Cylinders übergeführt und durch Zusatz der Mutterlauge verstärkt. Der erste Ballen wird darauf in gleicher Weise mit der Farbstofflösung behandelt, und es ist ersichtlich, dass die Wolle auf diese Weise mit einer beliebigen Anzahl Flüssigkeiten nach einander behandelt werden kann, von denen jede nach der Anwendung von dem ersten Bottich in den zweiten, von dort in den dritten etc. übergeführt wird, und nur jedes Mal der erhaltenen Verdünnung entsprechend verstärkt werden muss.

Der Hauptvorthail dieses Verfahrens liegt wol darin, dass die Wolle während des ganzen Vorganges in einem und demselben Bottich liegen bleibt; also die Arbeit des Herausnehmens aus den verschiedenen sonst angewendeten Kufen, sowie die Arbeit des Umwendens erspart wird. Eine Färberei mit einer

Dampfmaschine und 40 Bottichen würde einen Heizer, einen Maschinisten in den Ventilen, einen Färber und vier Tagelöhner zum Füllen und Entleeren der Bottiche, sowie vielleicht einen oder zwei Leute an der Walzenpresse und Trockenmaschine nöthig haben, und es könnten mehrere Ballen täglich in edem Bottich fertig gemacht werden. Auch dürfte das Durchblasen der comprimierten Luft durch die Farbstofflösungen bei vielen Farben vortheilhaft sein, indem die Wolle dabei mehr der Einwirkung der Luft ausgesetzt wird, als bei der Handmanipulation mit Stangen oder Abschlagen von den Presswalzen. Die Erfinder beanspruchen auch eine Ersparniss an Brennmaterial, resp. geringsten Hitzeverlust bei einer genügenden Zahl von Bottichen, sowie Ersparniss an Färbematerialien, indem die Flüssigkeiten heiss von einem Bottich zum anderen übergeführt und nur nach Bedarf an Hitze und Gehalt verstärkt werden. Es scheint dies nicht motivirt; wenigstens ist der Hitze- und Materialaufwand nicht grösser, sondern eher geringer, wenn die Wolle der Reihe nach in verschiedene Bottiche mit je einer Lauge gebracht, und die ausgepresste Lauge jedesmal in dieselben zurückgeführt wird. Die directe Feuerung der Färbekessel wird von manchen Färbern dem hier angewendeten Kochen durch eingelassenen Dampf vorgezogen, indem sie die dabei erzielbare etwas höhere Temperatur für wesentlich vortheilhaft für das Färben halten. Dasselbe Resultat liesse sich wol durch Anwendung überhitzten Dampfes erreichen; jedenfalls aber lässt sich das Durchblasen von comprimierter Luft auch bei mit Feuer geheizten Pfannen anwenden.

G. Meissner<sup>1)</sup> (in Zittau) schildert die Färbe- und Breitwaschmaschine von A. Kiesler.

A. Burgermeister<sup>2)</sup> (in Jena) schlägt das Glycerin zum Mercerisiren und Beizen der Baumwollfaser vor. Im Jahre 1851 wurde wie bekannt in England ein Verfahren patentirt, die Baumwolle und die Leinwand, die Pflanzengewebe überhaupt, welche am schwierigsten zu färben sind, dadurch dem Färbeprocess zugänglicher zu machen, dass man sie mit concentrirten Laugen behandelt; dies ist die sogenannte Mercerisation, nach dem Entdecker Mercer<sup>3)</sup> so genannt. Diese Mercerisation<sup>4)</sup> hat den Vortheil, dass die sogenannten todtten Fasern der Baumwolle auch Farbe annehmen, und dass die Farben viel gleichmässiger und fleckenloser auf dem Pflanzengewebe erscheinen. Wenn man die Pflanzengewebe mercerisirt hat, muss man sie abspülen, um sie in das Absudbad zu geben und mit Thonerdesalzen zu beizen. Dieses Mercerisiren und Beizen kann nun nach der Behauptung des Verf.'s in einer Operation ausgeführt und

1) G. Meissner, Dingl. Journ. CCI p. 25; Polyt. Centralbl. 1871 p. 1088.

2) A. Burgermeister, Verhandl. zur Beförderung des Gewerbflusses in Preussen 1871 p. 37—70; Polyt. Centralbl. 1871 p. 1054; Chem. Centralbl. 1871 p. 720; Illustr. Gewerbezeit. 1871 p. 319; Polyt. Notizbl. 1871 p. 329.

3) Vergl. Repert. of Patent-Inventions 1851 p. Chemic. Gazette 1851



dadurch Farben von nie erreichter Satttheit erzielt werden, indem man Beizen in alkalischer Lösung darstellt. Dies ist ohne Glycerin nicht leicht auszuführen, höchstens durch Weinsäure, welche aber kostspieliger ist, in grösserer Menge verwendet werden müsste und den Ton nicht hervorbringt. Versetzt man z. B. die Eisenbeize mit Glycerin und dann mit Aetzkali im Ueberschuss, so erhält man eine fast farblose, nur blassgelb gefärbte Flüssigkeit, welche auch in der Siedhitze kein Eisenoxydul fallen lässt; bietet man aber die erwärmte Flüssigkeit der Cellulose, der Pflanzenfaser, dar, so entzieht dieselbe der Lösung beinahe bis auf den letzten Rest das Eisen und mordet sich dabei so satt, wie es in saurer Lösung nicht zu erreichen ist. Dabei wird die Pflanzenfaser zugleich mercerisirt, weil ein Ueberschuss der Lauge einwirkte, welcher die todtten Fasern theils entfernte, theils aufschloss, und sie so schwammig machte, dass sie der Flächenwirkung der Färberei zugänglich werden.

Um bei dem Färben mit Indigo an letzterm zu sparen, nimmt L. Hamel<sup>1)</sup> (in Manchester) das Gewebe durch die Lösung eines Anilinsalzes, wahrscheinlich salzsaures Anilin, und chloresäuren Kalis, welche je nach dem Gewicht des Stoffes und der Tiefe des zu erzeugenden Tons auf 5 Liter Wasser 30 bis 480 Grm. Anilinsalz und 4 bis 125 Grm. chloresäures Kali enthält. Nach der Durchnahme wird das Gewebe getrocknet und die erforderlichen Farben auf gewöhnliche Art aufgedruckt. Man hängt dann zwei oder mehrere Tage in einer Kammer, deren Temperatur etwa 26—27°C. beträgt. Darauf färbt man mit Indigo aus, und zwar verwendet man pro Zolpfund des Gewebes 8 bis 64 Grm. Indigo, je nach dem Dessin, der Tiefe der Farbe und der Güte des Indigos. Auf diese Weise lassen sich die Dessins in Weiss, Blau, Grün, Orange, Gelb, Roth und Schwarz auf blauem Grunde viel billiger erzeugen, als früher. Die zum Druck verwendete Pflaster- oder Farbmasse zur Herstellung der verschiedenen Farben für die Dessins wird wie sonst hergestellt. Nach Hamel ist es indessen vortheilhaft, der Farbe (Reservage) ein wenig Harzseife (aus Colophonium) zuzusetzen. Dadurch erhält die Farbe der Einwirkung des Anilinsalzes gegenüber eine grosse Beständigkeit. Nach bisher angestellten Versuchen bewährt sich die Methode mit dem Anilinsalz ganz ausgezeichnet. Dass man durch Oxydation des Anilins auf dem Stoffe blaue, bei saurer Reaktion grüne Farben erzeugen kann, ist eine bekannte Thatsache. Genügend tief im Ton giebt dieses Grün oder Blau das bekannte Anilinschwarz. Der blaue und grüne Farbton hat indessen in der Industrie bisher aus dem Grunde keine Anwendung gefunden, weil er der umständlichen Herstellung gegenüber nicht genug Frische und Lebhaftigkeit darbietet, obgleich sich die so erzeugten Farben vor den direct auf den Stoff gebrachten Anilinfarben durch grosse Aechtheit auszeichnen. Hamel hatte den glücklichen Gedanken, diese Färbung als Untergrund für die Küpenwaaren zu benutzen, wobei die Mattigkeit der erzeugten Färbung

1) L. Hamel, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1871 p. 134; Reimann's Färberzeit. 1871 Nr. 8; Dingl. Journ. CXCI p. 416; Polyt. Centralbl. 1871 p. 403; Polyt. Notizbl. 1871 p. 178; Deutsche Industriezeit. 1871 p. 85.

kein Hinderniss darbietet. Man kann wol behaupten, das mit dem Anilinsalz erzeugte Blau sei ebenso beständig, wie das Indigoblau, ja wol noch beständiger, dagegen hat es vor den Verdunkelungsmitteln, wie Mangansuperoxyd, welches man sonst als Untergrund für den Indigo giebt, und dem sonst angewendeten Catechubraun manchen Vorzug.

Eine Modifikation des Verfahrens des Färbens mit Indig beschreibt J. de Wewierne<sup>1)</sup> (in Gent). Zu jedem Kilogramm Indigo fügt man 1 Kilogr. Zinkpulver und ebenso viel Krapp nebst 100 Grm. Zinnchlorür. Man mischt diese Materien in einem grossen Kessel sehr innig mit 1000 Litern kaltem Wasser und einem Kilogramm gelöschtem Kalk auf je ein Kilogramm Indigo. Der Effekt dieser Composition soll der sein, dass die Färbeoperation beschleunigt wird und kalt vorgenommen werden kann, und dass das Färbevermögen des Indigos wesentlich erhöht wird.

Ueber Jodgrün auf Alpaka mit Wasserglas bringt F. Springmühl<sup>2)</sup> einige Mittheilungen. Der Stoff wird feucht zunächst in einem Bade von Jodgrün (auf 10 Pfd. Stoff ungefähr  $\frac{1}{4}$  Pfd. *en poudre*), Salmiakgeist (etwa  $\frac{1}{4}$  Pfd.), etwas Schwefelsäure und  $\frac{1}{4}$  Pfd. Natronwasserglas kurze Zeit bewegt, durch eine heisse Tanninlösung gezogen, in das vorige Bad zurück gebracht und darauf in einem ziemlich stark essigsäuren Bade avivirt. Da das im Handel vorkommende Jodgrün an Qualität sehr verschieden ist, so können die anzuwendenden Mengen nicht genau angegeben werden; auch müssen dieselben sich nach der zu erzielenden Nüance richten.

Ueber das Verhalten der mit Rosanilin gefärbten Zeuge gegen Reagentien hat Philipp Holland<sup>3)</sup> eine Reihe von Versuchen angestellt, um zu entscheiden, ob man auch in dem auf der Faser fixirten Fuchsin die vertretbaren Wasserstoffatome durch Radicale ersetzen und somit das Roth in andere Farben verwandeln könne. Es gelang dem Verf., roth gefärbte Seide in violett gefärbte zu verwandeln, als er dieselbe in verschlossenen Gefässen etwa 2 Stunden lang mit Jodäthyl auf 100 bis 110° C. erhitzte. Das Jodäthyl muss jedoch, wenn der Versuch gelingen soll, vollkommen trocken sein, da bei Gegenwart von Feuchtigkeit die Seide in Folge der Bildung von Jodwasserstoffsäure angegriffen wird. Uebrigens ist es zweckmässig, das Jodäthyl mit wenigstens dem sechsfachen Volumen trockenen Benzols zu verdünnen. Das so hergestellte Violett vertrug das Waschen besser, als das in gewöhnlicher Weise mit Triäthylrosanilin gefärbte. Dass es gelingen werde, das auf der Faser fixirte Fuchsin durch Substituierung von Phenyl in Blau zu verwandeln, ist wenig wahrscheinlich, da diese Umwandlung eine Temperatur von ca. 180° C. voraussetzt, bei welcher die Seidenfaser leidet. Wol aber gelingt die Ueberführung in Rothviolett

1) J. de Wewierne, Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 1871 p. 133; Dingl. Journ. CXCIX p. 331; Polyt. Centralbl. 1871 p. 403; Grothe's Musterzeit. 1871 Nr. 7.

2) F. Springmühl, Grothe's Musterzeit. 1871 Nr. 31; Dingl. Journ. CCI p. 374; Polyt. Centr. 1871 p. 1389.

3) Phil. Holland, Chemic. News 1871 Nr. 577 p. 291; Dingl. Journ. CC p. 421; Polyt. Centr. 1871 p. 598.

durch Behandlung mit Aldehyd. Mit Fuchsin gefärbte Seide ändert sofort die Farbe, wenn man sie in mit Schwefelsäure angesäuerten rohen Aldehyd einlegt. Nach Verlauf einer halben Stunde ist die Reaktion beendet. Auch kann man so verfahren, dass man 1 Theil zweifach-chromsauren Kalis in 6 Theilen Wasser löst, 1 Theil Schwefelsäure zufügt, gut kühlt, in kleinen Portionen unter stetem Umrühren etwa 1 Theil Alkohol zufügt und nach gehöriger Abkühlung die roth gefärbte Seide einlegt. Das so hergestellte Rothviolett ist bei Tageslicht ausserordentlich lebhaft, bei künstlichem Licht etwas stumpfer. Man bezeichnet das Aldehydviolett in der Regel als wenig beständig; das in der angegebenen Weise auf Seide fixirte soll indessen beständig sein, und der Verf. ist der Ansicht, dass auf diesem Wege Seide violett zu färben im Grossen billiger auszuführen sein werde, als die Fixirung anderer Violetts. Bei Anwendung einer concentrirten Aldehydlösung soll eine mehr blaue Nuance resultiren, welche selbst kochender Seifenlösung sehr gut widersteht. Ein Versuch, das auf Seide fixirte Fuchsin in Grün zu verwandeln, gab ein negatives Resultat, da unter den Bedingungen, welche das Grün hervorbringen, die Seide leidet. Die mitgetheilten Versuche wurden sämmtlich unter Verwendung von mit Fuchsin gefärbter Wolle wiederholt und ergaben dabei ähnliche Resultate. Auch auf Baumwolle mittelst Albumin fixirtes Fuchsin konnte in Aldehydviolett verwandelt werden.

Als Beizung für Anilinfarben empfiehlt A. Müller<sup>1)</sup> Zinnoxid, welches er in eigenthümlicher Weise auf der Faser niederschlägt. Dieses Verfahren soll für Fuchsin, Violett und Jodgrün sehr gute Resultate geben. Man kocht zuerst die Baumwolle in Wasser ab, dem etwas Soda beigegeben wurde, spült und stellt sie so lange auf ein lauwarmes Bad aus übermangansaurem Kali, bis die Faser eine tief kaffeebraune Farbe angenommen hat. Man ringt aus, wäscht im Fluss und hantirt so lange in einer klaren, lauwarmen Auflösung von Zinnsalz (Zinnchlorür) bis die Baumwolle schön weiss gebleicht ist, was ziemlich rasch erfolgt. Durch diesen Process wird unlösliches Zinnoxid in der Faser befestigt. Denselben Zweck erreicht man, wenn man an Stelle des übermangansauren Kali's eine reine Auflösung von Eisenvitriol anwendet und dann die Waare durch Kalkwasser zieht, oder wenn man eine klare Auflösung von Eisenvitriol und chloresurem Kali kalt zusammengiesst und die Baumwolle in dieser Mischung chamois färbt, indem man das Bad langsam zum Sieden erhitzt. Nach beiden Methoden schlägt sich in der Faser Eisenoxydhydrat nieder, das in der Auflösung von Zinnchlorür sich als Eisenchlorür löst, während das Zinnoxid zurückbleibt. Dabei wird indessen die Baumwolle nicht gebleicht, wie dies bei Anwendung von übermangansaurem Kali geschieht. Das Garn wird gut abgerungen, ausgewaschen, durch eine kochende, verdünnte Lösung von Natronwasserglas passirt, wieder abgerungen und, ohne zu waschen, sogleich geseift. Nach diesen Operationen ist die Beizung vollendet und man kann ausfärben. Wendet man

<sup>1)</sup> A. Müller, Chem. Centralbl. 1871 p. 589; Dingl. Journ. CCIII p. 78; Polyt. Centr. 1871 p. 1389; Deutsche Industriezeit. 1871 p. 438.

die Farbstofflösungen kalt an, jedoch etwas concentrirt, so gehen die Farben mit viel Feuer und Echtheit auf. Die angegebenen, zur Befestigung des Eisens und Zinns dienenden Methoden sind in ihrer Anwendung fast ebenso einfach wie die directen, lassen ferner die Lösungen weit mehr ausnutzen und geben reinere und gelungene Färbungen. Auf diese Weise lassen sich eine unbegrenzte Zahl Niederschläge in der Faser befestigen, die sowol in der Färberei als in der Appretur wichtig sein können. Man erhöht z. B. bei Anwendung von Eisenvitriol und nachfolgendem Zinnchlorürbad das Gewicht der Baumwolle um 25 Proc.; dieses Gewicht afficirt die Faser nicht im Geringsten und lässt sich für die hellsten Farben sowol als für Weiss mit Vortheil anwenden. (Reimann bemerkt hierzu, dass die Beizung der Baumwolle für Anilinfarben mit Zinnoxid früher vielfach ausgeführt wurde, wenn auch die Befestigung desselben in der Faser nicht in der oben erwähnten Weise geschah. Man liess indessen diese Beizmethode allmählig fallen, weil man in der Anwendung des Schmock eine einfachere und billigere Methode zur Befestigung fand. Es ist ausserdem wol nicht zu leugnen, dass die oben angeführten Beizungen durch die verschiedenen zum Theil stark alkalischen, zum Theil stark sauren Lösungen die Faser leicht hart und mürbe machen.)

M. Reimann<sup>1)</sup> benutzt die Stärke zur Befestigung der Anilinfarben auf Baumwolle.

F. Springmühl<sup>2)</sup> giebt Anleitung zum Färben mit Pikrinsäure. Die prachtvoll gelbe Farbe, welche die Pikrinsäure auf Seide und Wolle hervorbringen kann, sollte mehr benutzt werden, als bisher geschehen ist. Dem Lichte widersteht diese Farbe fast vollständig, Alkalien nicht minder, und die geringe Veränderung, welche sie durch Regen u. s. w. erleidet, kommt in den meisten Fällen nur wenig in Betracht. Die Pikrinsäure färbt Wolle und Seide ohne Beizmittel selbst in geringer Menge in wässriger und alkoholischer Lösung sehr intensiv; die Farbe kann nur durch sehr langes Waschen zum Theil entfernt werden, erhält durch vorhergegangenes Beizen des Stoffes eine noch grössere Festigkeit und ist lichtechter als alle Anilinfarben. Die Reinheit der angewendeten Pikrinsäure ist beim Färben mit derselben von besonderer Wichtigkeit, und daher ist die aus reiner Carbonsäure dargestellte Pikrinsäure der direct aus Steinkohlentheeröl dargestellten stets vorzuziehen. Wie die Pikrinsäure, lassen sich auch die pikrinsauren Alkalien anwenden. Ein Zusatz geringer Mengen von Essigsäure begünstigt bei diesen auffallend den Färbeprocess; auch pikrinsaurer Baryt, Kalk und Strontian bringen dieselbe, nur etwas schwächere Farbe hervor. Man ziehe nach dem Färben mit dergleichen Salzen den Stoff schnell durch ein schwaches Essigbad, wasche schnell ab und trockne. Die prachtvoll gefärbten Derivate der Pikrinsäure, besonders der Pikraminsäure und ihre Salze, welche

---

1) M. Reimann, Reimann's Färberzeit. 1871 Nr. 14; Dingl. Journ. CCLII p. 380; Polyt. Centralbl. 1871 p. 1572; Chem. Centralbl. 1871 p. 777; Deutsche Industriezeit. 1871 p. 465.

2) F. Springmühl, Grothe's Musterzeit. 1871 Nr. 23; Polyt. Centralbl. 1871 p. 990; Polyt. Notizbl. 1871 p. 281.

auf Wolle und Seide sich ebenfalls leicht befestigen lassen, dürften auch noch manche Verwendung finden können. Unsere Quelle enthält eine Probe von Wollengarn, welches mit Pikrinsäure und zweifach-chromsaurem Kali gefärbt wurde. Bei vielen Versuchen gab diese Methode das beste Resultat. Nachdem die Wolle mit Alaun schwach imprägnirt war, wurde sie gepresst in ein Bad von doppelt chromsaurem Kali gebracht, welches auf 45° erhitzt und nicht concentrirt war, dann in eine concentrirte, kochende Lösung reiner Pikrinsäure getaucht, kurze Zeit darin gelassen und gut abgespült. Die Chromsäure scheint unter Mitwirkung des Lichtes als Mordant zu dienen und giebt dem Farbstoff grosse Lebhaftigkeit, Echtheit und Dauerhaftigkeit. Derartig gefärbte Proben hielten sich im stärksten Sonnenlichte, wurden durch Waschen nach einiger Zeit etwas dunkler, färbten aber in keiner Weise ab. Was das Ueberfärben anderer Farben durch Pikrinsäure anbetrifft, so werden alle Anilinfarben durch ein Pikrinsäurebad modificirt, und dadurch oft sehr schöne und dauerhafte Farben erzielt. Anilinroth geht in Orange; Blau in verschiedenen Nüancen von Grün; Violett in Grünblau über. Der gefärbte, nicht zu alte Stoff wird gut genässt, mit etwas Essig- oder Salzsäure enthaltendem Wasser gewaschen, ausgerungen, durch ein siedend heisses Pikrinsäurebad gezogen, kurze Zeit der Luft ausgesetzt und gehörig ausgewaschen. Die hellsten Farben werden natürlich am schönsten, während dunkle nur eine geringe Veränderung erleiden. Ebenso kann man auch den mit Pikrinsäure gefärbten Stoff überfärben, um die mannichfaltigsten Farbentöne zu erzielen. Ueber die Menge des beim Färben mit Pikrinsäure anzuwendenden Farbstoffes lässt sich keine bestimmte Regel aufstellen, da einerseits das Handelsprodukt an Gehalt sehr verschieden ist, und andererseits die gewünschte Nuance mehr oder weniger Material erfordert; immer jedoch genügt eine verhältnissmässig sehr geringe Menge, da man mit 1 bis 1½ Grm. 2 Pfd. Seide sehr intensiv färben kann.

M. Reimann<sup>1)</sup> macht Mittheilung über das Abziehen der Anilinfarben in der Lappenfärberei, wobei er die Frage erörtert, auf welche Weise man aufgefärbte Anilinfarben (besonders für die Zwecke der Lappenfärberei) von den halbwoollenen, wollenen und seidenen Stoffen entfernen kann. Es versteht sich, dass man die Anilinfarben durch solche Körper zerstören kann, welche überhaupt Farbstoffe zerstören. Vor Allem gehört hierzu das Chlor, welches auch zu diesem Zwecke sehr gute Dienste leistet, wenn es sich um Baumwolle handelt, die bekanntlich die Behandlung mit Chlor recht gut verträgt. Dagegen ist die Behandlung mit Chlor (Chloralkali) ausgeschlossen, wenn es sich um Wolle allein oder Wolle enthaltende Webstoffe handelt. In diesem Falle giebt es zuerst ein mechanisches Mittel. Dieses besteht darin, dass man die mit Anilinfarben gefärbten Stoffe mit Spiritus erhitzt; die Stoffe werden dabei gewöhnlich genügend entfärbt. Der Spiritus kann einigemal hintereinander benutzt und dann leicht durch Rectifikation gereinigt werden. Die Behandlung der Stoffe geschieht am besten

1) M. Reimann, Färberzeit. 1871 Nr. 24 u. 25; Dingl. Journ. CCI p. 61; Polyt. Centr. 1871 p. 907; Polyt. Notizbl. 1871 p. 247.

in einem gut zugedeckten kupfernen Kessel, welchen man in kochendes Wasser einsetzt. In diesem lässt man die Stoffe so lange mit dem Spiritus kochen, bis ihre Farbe matt genug ist, um ein Auffärben zu gestatten. Man kann dem Spiritus, wenn die Stoffe nicht zu zart sind, auch etwas Salzsäure zusetzen; diess befördert die Löslichkeit der Anilinfarben. Die beste Methode ist aber die Entfärbung. Dieselbe gründet sich auf das Verhalten der Anilinfarben den Reduktionsmitteln gegenüber. Sämmtliche Anilinfarben gehen in ungefärbte Verbindungen über, wenn man ihnen Wasserstoff zuführt. Das rothe Fuchsin entfärbt sich fast sofort, wenn man in seiner Lösung Wasserstoff sich entwickeln lässt. Dasselbe geschieht mit dem Violett, dem Blau und dem Grün. Diese Methode findet schon lange Zeit für den sogenannten Aetzdruck Anwendung, bei welchem man mit Hülfe des Wasserstoffs die Anilinfarben an einzelnen Punkten der Gewebe fortnimmt. Beim Druck bewerkstelligt man diess durch Auftragen einer Schicht metallischen Zinks mit Wasser und dem entsprechenden Verdickungsmittel. Das metallische Zink nimmt aus dem Wasser den Sauerstoff auf, und der dabei freiwerdende Wasserstoff macht die Anilinfarben farblos. Man hat dann nur nöthig, die Stoffe zu spülen, um die farblose Verbindung fortzunehmen. Es ist allerdings möglich, bei zu entfärbenden Stoffen ebenso zu verfahren. Es ist kein Zweifel, dass, wenn man einen mit Anilinfarben gefärbten und zu entfärbenden Stoff mit einer schwachen Säure, z. B. Essig, oder auch wol ganz verdünnte Salzsäure trinkt und den ganzen Stoff vollständig mit Zinkpulver bestreut, die Farbe alsdann verschwinden wird, besonders wenn man die ganze Masse ein wenig erwärmt. Dieser Weg würde aber im Allgemeinen zu umständlich sein. Zu den Flüssigkeiten, welche im Stande sind Wasserstoff abzugeben, also reducirend zu wirken, gehört die Auflösung des Zinnchlorürs, dasselbe muss aber, wie Verf. bemerkt, in sehr guter Qualität angewendet werden, wenn es wirksam sein soll. Eine Auflösung von solchem Zinnsalz wird in einen Steintopf gebracht, darin so weit verdünnt, dass die Lösung dem zu behandelnden Stoffe nicht mehr schadet und zweckmässig auf den Boden des Gefässes einige Stanniolblätter gebracht. Man bringt nun den zu entfärbenden Stoff hinein, welchen man, wenn er schon getragen wurde, vorher von Fett und anderen Unreinigkeiten gut zu befreien hat. Man deckt dann den Topf gut zu und erwärmt ihn. Am besten geschieht diess, indem man den Topf in kochendes Wasser einsetzt. Von Zeit zu Zeit sieht man nach, wie weit die Entfärbung gediehen ist, und sobald dieselbe genügt, nimmt man den Stoff heraus und wirft ihn in reines Wasser, welches man für wollene Stoffe vorher besonders zu erwärmen hat. In der heissen Lösung des Zinnsalzes hält sich die Farbe nicht lange. Nach des Verf.'s Beobachtung ist es am besten, den Stoff  $\frac{1}{4}$  bis  $\frac{1}{2}$  Stunde lang in der Flüssigkeit und dann den zugedeckten Topf erkalten zu lassen. Die Farbe ist gewöhnlich fast vollständig verschwunden. Sollte die Entfärbung länger dauern, so darf man dieselbe nicht durch Erhitzen übereilen, da einige Zeit nothwendig ist.

Es kommen Fälle vor, in welchen die Farbe mit dem Zinnsalz nicht vollständig heruntergeht, und in diesen muss man zu dem letzten Auskunftsmittel greifen. Man wende dasselbe aber niemals an, wenn es nicht durch-

aus nöthig ist. Ein Körper, welcher die Anilinfarben unfehlbar und unter allen Umständen reducirt oder verschwinden macht, ist das Cyankalium. Eine warme Auflösung von Cyankalium entfärbt die vorher gereinigten mit Anilinfarben gefärbten Stoffe in sehr kurzer Zeit und nimmt jede Anilinfarbe ohne Unterschied bei einigem Stehen damit fort. Die Art, wie man mit der Cyankaliumlösung ohne Nachtheile operiren kann, ist folgende: Man überzeugt sich zuerst, dass derjenige, welcher mit der Cyankaliumlösung zu thun hat, keine wunde Stelle an den Fingern oder Unterarmen hat. Alsdann nehme man einen Steintopf, bringe in diesen einige Loth Cyankalium oder so viel, dass die Lösung  $\frac{1}{2}$  bis 1<sup>0</sup> B. wiegt, und giesse heisses Wasser darauf mit der Vorsicht, dass man nie das Gesicht über den Topf bringt. Man rühre nun mit einem starken gläsernen Stabe um. Die ganze Manipulation mit dem Cyankalium muss unter freiem Himmel vorgenommen werden, damit der Arbeiter von den Ausdünstungen der Lösung nicht beeinträchtigt wird. Den vorher gereinigten Stoff wirft man nun in den Steintopf, taucht ihn mit dem Stabe gut unter und deckt den Topf zu. Sehr zweckmässig ist es, den Topf in ein grösseres hölzernes Gefäss zu stellen, und in diesem Gefässe durch Dampf Wasser kochend zu machen, so dass die Lösung im Topfe immer heiss ist. Zugleich vertheilt sich dann, wenn etwa der Topf einmal springt, die giftige Lösung in eine grosse Menge Wasser und wird dadurch weniger schädlich. Nach einiger Zeit nimmt man den Deckel des Topfes ab. Dies muss sehr behutsam geschehen, weil sich unter dem Deckel meist die giftigen Ausdünstungen ansammeln. Man thut also gut, den Deckel von weitem mit einem langen hölzernen Stabe zu heben und die Ausdünstungen erst heraus zu lassen, ehe man herantritt. Alsdann hebt man mit dem gläsernen Stabe den Stoff ein wenig heraus, um zu sehen, wie weit die Entfärbung ist; genügt dieselbe noch nicht, so deckt man den Topf wieder zu, und erhitzt weiter. Die Stoffe, welche dunkelpensé, blau oder roth gefärbt waren, sind nach gehöriger Behandlung mit Cyankalium vollständig weiss. Sobald die Entfärbung genügt, welche für viele Zwecke keine vollkommene zu sein braucht, stellt man neben den Topf ein grosses Gefäss mit heissem Wasser, nimmt nach Oeffnung des Deckels den behandelten Stoff mit dem Glasstabe heraus und wirft ihn schnell in das Wasser. Man rührt dann um, nimmt heraus und spült nun wie gewöhnlich. Die Cyankaliumlösung kann man dann weiter benutzen, aufheben indessen lässt sie sich nicht, ohne bald unwirksam zu werden. Es ist am besten, um alle Gefahren zu vermeiden, eine Auflösung von Eisenvitriol in die giftige Lösung zu schütten, welche einen Niederschlag von Berlinerblau darin hervorruft. Man lässt dann im Freien noch einige Zeit stehen und giesst die ganze Masse mit vielem Wasser gemengt fort. Dieses sind in Kürze die Mittel, welche zur Entfernung von Anilinfarben von Stoffen irgend welcher Art dienen. Man kann die Methode, besonders die mit Zinnsalz und Cyankalium, auch in der gewöhnlichen Färberei mit Vortheil benutzen. Angenommen, man habe Baumwolle, Wolle oder Seide mit irgend einer Anilinfarbe zu dunkel gefärbt, so kann man die Farbe durch Behandlung mit Zinnsalz leicht ein wenig herabstimmen. Wirkt das Zinnsalz für den Stoff zu heftig, so kann man dies mit Cyankalium thun. Die Haupte-

anwendung findet die Methode aber immer in der Lappenfärberei, wo sich auf Stoffen, die vorher in den dunkelsten Nüancen mit Anilinfarben gefärbt waren, die zartesten und hellsten Farben wieder erzeugen lassen, wenn der Färber beim Abziehen richtig verfährt.

A. Lyon <sup>1)</sup> beschreibt eine neue Appretur für Lappenfärberei und Fleckenreinigung.

Für Färbereien, in denen türkische Fabrikate amaranth in namhafter Menge aus Cochenille gefärbt werden, empfiehlt C. L. Pfundheller <sup>2)</sup> folgende Methode, welche, richtig angewendet, ganz den schönen Lüster hervorbringe, der durch Cochenille nicht so leicht beigebracht werden kann. Auf ein Stück Tuch von 20 Pfund Gewicht werden  $3\frac{1}{2}$  Loth Diamantfuchsin mit 1 Pfund Glycerin durch Kochen aufgelöst und filtrirt, inzwischen reines Wasser im Kupferkessel erwärmt. Das aufgelöste Fuchsin wird der Flotte beigegeben, der noch 16 Loth Pikrinsäure und 8 Loth krystallisirte Soda hinzugefügt werden. Nach 15 Minuten langem Aufkochen, während welchem sich die fetten schwärzlichen Theile des Fuchsin oben ausscheiden und sorgsam abgeschäumt werden müssen, kann das genässte Tuch in die Farbflotte kommen und nach 30 Minuten langem Hantiren bis zum Kochen gebracht, als fertig herausgenommen werden. Die Farbe bleibt lebhafter, wenn sie nicht in Wasser gespült, sondern gleich zum Trocknen gebracht wird. Mit derselben Farbflotte kann fort und fort gefärbt werden.

Westphal <sup>3)</sup> bespricht ein Verfahren, Seide schwarz zu färben und zu beschweren. Man wendet hierzu als Beizmittel salpetersaures Eisen und basisches oder neutrales essigsaures Blei an. Die Seide wird nach dem Auskochen und Waschen in dem Eisenbade  $\frac{1}{4}$  Stunde lang umgearbeitet, dann mit der Luft in Berührung gebracht und ausgespült. Hierdurch wird die Seide anfangs olivengrün, später rothgelb. Sie kommt zum zweiten Male in dasselbe Bad und wird ebenso behandelt. Dann bereitet man ein Farbenbad von Blauholzextract mit Zusatz von etwas ausgekochtem Quercitron oder Gelbholzflotte und giebt bei 25° R. etwas Kupfervitriol zu. In diesem Bade arbeitet man die Seide 20—30 Minuten lang durch. Sie hat jetzt an Gewicht verloren. Man wäscht sie im Flusse, arbeitet sie dann einige Minuten lang im Wasser, welches mit durch Soda verseiftem Baumöle versetzt ist, um, und taucht sie schliesslich in einen Kessel, welcher das basisch essigsaure Blei enthält, bei einer Temperatur von 60—65° C. Hierdurch erfolgt die Beschwerung. Aber der schwarze Ton ist etwas zu schwach, um denselben in seiner früheren Reinheit und Intensität wieder herzustellen, wird die Seide stark ausgepresst und bei schwacher Wärme in einem Raume getrocknet, in den man einen starken Strom von Schwefelwasserstoff leitet.

1) A. Lyon, aus Grothe's Musterzeitung durch Dingl. Journ. CC p. 182; Polyt. Centr. 1871 p. 389.

2) C. L. Pfundheller, Wollen-Gewerbe 1871 Nr. 6; Musterzeitung 1871 Nr. 30 p. 244; Deutsche Industriezeit. 1871 p. 218; Dingl. Journ. CCII p. 179; Polyt. Centr. 1871 p. 534 u. 786; Polyt. Notizbl. 1871 p. 192.

3) Westphal, Grothe's Musterzeit. 1871 Nr. 20 p. 139; Reimann's Färberzeit. 1871 Nr. 17; Dingl. Journ. CCII p. 179; Polyt. Centr. 1871 p. 787; Chem. Centralbl. 1871 p. 448.



V. Wartha<sup>1)</sup> (in Ofen) lieferte Beiträge zur Theorie der Türkischroth-Färberei, die als Fortsetzung der früheren Mittheilungen<sup>2)</sup> zu betrachten sind. Den im Handel vorkommenden türkischroth gefärbten Zeugen lassen sich mit Alkohol 6, 8 bis 11, 6 Proc. theils fette, theils seifenartige Verbindungen entziehen, woraus durch Behandlung mit Ammoniak und Chlorbarium gut zu reinigende Bariumsalze fetter Säuren sich darstellen lassen, während eine bräunliche unverseifbare Fettsäure zurückbleibt. Geringe Mengen von Krappfarbstoff gehen mit in den alkoholischen Auszug, manchmal auch unzersetztes Oel; in einigen Fällen jedoch liess sich im alkoholischen Extract keine Glycerinverbindung nachweisen. Nach der Behandlung mit Alkohol zieht Aether oder Ligroin einen prächtig scharlachrothen, an Klarheit und Glanz mit den Anilinfarbstoffen wetteifernden, sehr beständigen Körper aus, der als Ursache des Feuers der türkischroth gefärbten Zeuge anzusehen ist. Er wird, um ganz vom Fett befreit zu werden, noch einige Male mit absolutem Alkohol ausgezogen, und erscheint dann als eine harzige, fette Substanz, vollständig unlöslich in Wasser, kaum löslich in Alkohol, löslich in Aether, Schwefelkohlenstoff und Ligroin. Er wird, selbst beim Kochen, nicht angegriffen von starkem Ammoniak oder mässig concentrirter Kalilauge. Mit concentrirter Kalilösung gekocht, wird er dunkler, fast schwarz-violett, und löst sich dann in Wasser theilweise mit weinrother Farbe auf, unter Zurücklassung eines in Aether und Schwefelkohlenstoff unlöslichen Rückstandes. Mit festem Aetzkali geschmolzen, giebt er die charakteristische Alizarinreaction. Mit Säuren zersetzt er sich leichter; man erhält mit angesäuertem Alkohol Alizarin, das sich mit gelber Farbe löst, und eine Fettsäure, welche durch Verdünnen mit Wasser ausgefällt wird. Mit der weiteren Untersuchung dieses Körpers ist der Verf. beschäftigt. Als Entgegnung auf Bemerkungen Bolley's<sup>3)</sup> zu seiner ersten Notiz hebt Wartha hervor, dass er Hinweise auf die von ihm gefundene Verbindung finde in der Beobachtung von Chevreul, welcher im Türkischroth eine Verbindung des Farbstoffes mit einem modificirten ölartigen Körper, also nicht unverändertem Oel, findet, und in der Angabe von Weissgerber<sup>4)</sup>, dass mit Aceton oder Terpentinöl aus noch nicht gefärbten Zeugen eine Fettsäure extrahirt werden kann, die kein Glycerin mehr liefert. Die Versuche, dass damit behandelte Stoffe ohne jede andere Beize im Krappbad satte Töne annehmen, sprechen für die wichtige Rolle dieses Körpers für die Aufnahme von Farbstoff. Vielleicht ist der Wartha'sche Körper eben die Verbindung dieser Fettsäure mit Alizarin. Die Angabe von Schwarz, dass Mohnöl Farbstoff aus dem Krapp auszieht, ist als eine einfache Lösung von Farbstoff im fetten Oel zu erklären. Schützenberger hat gefunden, dass der Fettkörper nur zum Theil aus freier Säure besteht, und dass mit

1) V. Wartha, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1871 p. 528; Dingl. Journ. CC p. 505; Polyt. Centr. 1871 p. 922.

2) Jahresbericht 1870 p. 575.

3) Jahresbericht 1870 p. 576.

4) Persoz, Traité de l'impression des tissus Vol. III p. 176.

Schwefelkohlenstoff sich leicht Alizarin und Fett von einander trennen lassen; allein da Schützenberger mit angesäuertem Alkohol extrahirt, so bekommt er nicht die Wartha'sche Verbindung, sondern deren Zersetzungsprodukte neben den mit Alkohol für sich schon ausziehbaren Substanzen: unzersetztes Oel, freie Fettsäure und unverseifbares Fett.

Ein dem Türkischroth an Nüance und Echtheit vollständig gleichzusetzendes Roth durch direkten Aufdruck erzeugt, wird nach A. Müller<sup>1)</sup> (in Zürich) aus Anthracen-Alizarin (Verfassers Substanz war stark purpurinhaltig) auf folgende Weise dargestellt: Das Pigment (in Teigform mit 25 Proc. Trockengehalt) wird in kochendem Weingeist im Verhältnisse von 1 : 5 aufgelöst und sogleich mit einer concentrirten Chloraluminiumlösung versetzt, welche erhalten wird durch genaue Zersetzung von schwefelsaurer Thonerde mit Chlorbarium, und deren Gehalt an Chloraluminium einem Drittel vom angewandten Gewichte des Farbstoffes gleichkommt. Es muss vor Allem ein Ueberschuss an Chlorbarium vermieden werden, weil durch ganz geringe Mengen desselben das Roth trüb und unansehnlich würde. — Die Flüssigkeit wird mit wenig Tragantschleim verdickt und für je  $\frac{1}{2}$  Liter dieser Mischung 30 Kubikcent. einer Auflösung von bestem Olivenöl in Schwefelsäure und wenig Weingeist (15 : 1 : 15) eingerührt. Diese Druckfarbe muss möglichst dünnflüssig sein, doch so, dass sie der Capillarität des Tuches widersteht, wenn sie aufgedruckt wird. Das für diese Farbe bestimmte Baumwollzeug wird erst mit beiläufig 80° B. starker essigsaurer Thonerde imprägnirt und nach dem Trocknen und zweitägigen Hängen an der Luft  $\frac{1}{2}$  Stunde durch ein kochendes Seifenbad, das auf 1 Liter Wasser 30 Grm. Marseiller Seife enthält, genommen. Hierauf wäscht man in fließendem Wasser gut aus und trocknet. Das mit obiger Mischung bedruckte Tuch wird nun  $\frac{1}{2}$  Stunde lang stark ammoniakalischem Dampfe unter ziemlich hohem Drucke ausgesetzt, durchgenommen durch ein schwaches Seifenbad, im Flusse gespült, und kommt dann der Reihe nach noch durch folgende Flüssigkeiten: 1) Erstes Salpetersäurebad (3 Kubikcent. per 1 Liter Wasser) kalt. 2) Waschen im Flusse. 3) Zweites Salpetersäurebad (5 Kubikcent. per 1 Liter Wasser) kalt. 4) Zinnsalzbath ( $\frac{1}{2}$  Grm. Zinnsalz per 1 Liter Wasser) 30° C. 5) Waschen im Flusse. 6) Eau de Javelle-Bad (15 Kubikcent. von 80° per 1 Liter Wasser) kalt. 7) Tüchtiges Waschen am Haspel. — Die Farbe ist nun vollständig entwickelt und verhält sich gegen Licht, Luft und Seife wie gewöhnliches Türkischroth. Es ist dem Verfasser noch nicht gelungen, auf diese Weise auch ein zartes Rosa zu erhalten, er zweifelt jedoch gar nicht daran, dass dies ebenfalls möglich ist und dürften die Misserfolge wahrscheinlich in einem geringen Gehalte des Aluminiumchlorids an Chlorbarium zu suchen sein.

Ueber die Anwendung des künstlichen Alizarins im Zeug-

1) A. Müller, Chem. Centralbl. 1871 p. 304; Reimann's Färber-Zeit. 1871 Nr. 28 p. 220; Dingl. Journ. CC p. 505; Polyt. Centralbl. 1871 p. 725; Polyt. Notizbl. 1871 p. 166; Deutsche Industriezeit. 1871 p. 266.

druck bringt H. Grothe<sup>1)</sup> eine Reihe von Notizen, die wir im Auszuge mittheilen. Seitdem die Färberei und der Zeugdruck sich des künstlichen Alizarins lebhafter bemächtigte, werden jetzt zwei Präparate in den Handel gebracht: a) chemisch reines Alizarin für Rosa- und Violett-Artikel. mittelst Dampfapplikation vollkommen die frühere Färbung mit *fleurs de garance* ersetzend; b) ein Gemisch von Alizarin und Purpurin, ein prachtvolles Gelbroth und lebhaftes Braun liefernd. Bisher war es unmöglich, aus mehreren neben einander liegenden Rezepten für Anwendung des Krapp-extraktes ein durch alle durchlaufendes Verhältniss zwischen der Menge der Beize und der des Farbstoffes zu entdecken; denn diese Recepte bezogen sich auf Extrakte von sehr verschiedenem Gehalte. Vorläufig nun wird das künstliche Alizarin rein und in einer Concentration der Pate von 10 Proc. in den Handel gebracht, so dass sich darnach für alle solche Paten geltende Verhältnisse für die Receptirung werden feststellen lassen. Die Fabrikanten müssten es sich zur Pflicht machen, diesen Farbstoff auf reellen Grundlagen zu belassen, und nicht auch mit ihm jenen Zusatz vorzunehmen, die als Betrug und Täuschung zu bezeichnen ist und dem Geschäft jede reelle Basis raubt. Durch Festhalten eines bestimmten Farbstoffgehaltes, etwa 10 Proc., in der Pate würde sich die wesentlichste Erleichterung bezüglich der Orientirung zum Farbeansatz einstellen. Im Allgemeinen kann man aber auch das künstliche Alizarin in seinem Farbstoffgehalte und Werthe besser einschätzen, selbst bei Vermischungen, als die Krapppräparate, und es lässt sich voraussehen, dass die früher lediglich empirisch zusammengesetzten Recepte mit der Zeit eine rationellere Gestalt gewinnen werden. Der Verf. giebt hier nun einige Recepte, die auf Grund einer 10-procentigen Pate berechnet waren und in der Praxis bei der Anwendung im Grossen treffliche Resultate gaben.

a) Druckfarbe für Roth- und Rosa-Artikel. Dunkelroth.

2500 Grm. Alizarin,	
8000 „ Verdickung (siehe unten),	
500 „ essigsaure Thonerde von 10° B.,	
250 „ essigsaurer Kalk von 16° B.	

Rosa wird durch Ablichtung dieses Rothes mit der Verdickung für Roth erzielt. Auf 1 Theil Roth nimmt man noch 2 bis 3 Theile Verdickung. Bei Artikeln, wo Dunkelroth Vordruck ist, muss, bevor überwalzt wird, 1 Stunde gedämpft werden. Nach dem Ueberdruck wird nochmals eine Stunde gedämpft und aufgehangen. Nach 24-stündiger Hängezeit schreitet man zum Durchzug, der auf die eine oder auf andere Art, wie nachstehend, ausgeführt werden kann:

entweder	oder
1000 Liter Wasser,	1000 Liter Wasser,
60 Pfd. Kreide,	40 Pfd. Kreide,
3 „ Zinnsalz	10 „ arsens. Natron.

1) H. Grothe, Grothe's Musterzeit. 1871 Nr. 21 p. 142; 30 p. 242 und 46 p. 362; Dingl. Journ. CC p. 421; CCII p. 83; Polyt. Centr. 1871 p. 988; Deutsche Industriezeit. 1871 p. 276.

Der Durchzug erfolgt bei 40 bis 50° R. und währt 1 bis 1½ Minuten.  
Die so passirten Stücke werden gewaschen und erhalten nun ihre Avivagen:

Pro 10 Stück à 50 Meter.

1. Seife: 3 Pfd. Seife, ¼ Pfd. Zinnsalz bei 40° R. ½ Stunde;
2. Seife: 3 Pfd. Seife ohne Zinnsalz bei 60° R. ½ Stunde;
3. Seife: 3 Pfd. Seife ohne Zinnsalz bei 60 bis 65° R. ½ Stunde.

Zwischen diesen Seifenpassagen wird die Waare jedesmal gewaschen.  
**Verdickung für Roth:**

60000 Grm. Weizenstärke,  
20 Liter Wasser.  
4 „ Essigsäure von 6° B.,  
10 „ Tragantschleim (4 Loth Tragant per 1 Liter),  
1500 Grm. Baumöl

werden gut verkocht.

**Essigsäure Thonerde:** 15000 Grm. Thonerdehydrat (basisch-schwefelsaures) in 6 Liter Essigsäure einrühren, aufwärmen und filtriren, nachher auf die gewünschte Grädigkeit einstellen. Thonerdehydrat: 36 Kilogr. Alaun in 400 Litern Wasser lösen und fällen durch eine Lösung von 31 Kilogr. Soda in 400 Litern Wasser. Der Niederschlag wird 8 Mal durch Decantiren gewaschen, auf einem Filter gesammelt und schliesslich ausgepresst. Es ist bei 10-procentiger Pate gewöhnlich ein Zusatz von 20 Proc. des Gewichtes der Pate an essigsaurer Thonerde von 12° B. erforderlich. **Essigsäure Kalklösung:** Die Lösung von essigsaurem Kalk von 16° B. enthält 25 Proc. essigsäuren Kalk. Bei gut ausgewaschener Alizarinpate braucht man 10 Proc. des Gewichtes derselben von dieser Lösung; doch ist es zu empfehlen, für jede Partie Alizarin den nöthigen Satz an essigsaurem Kalk erst auszuprobiren.

*β) Druckfarben für Roth- und Violett-Artikel* bei Anwendung einer Pate mit 10 Proc. trockenem Farbstoff. Roth für Mille-Fleur-Artikel:

4000 Grm. Alizarin,  
10 Liter Verdickung für Roth (s. oben),  
300 Grm. salpetersäure Thonerde von 15° B.,  
600 „ essigsäure Thonerde von 10° B.,  
400 „ essigsaurer Kalk von 16° B.

**Ganz dunkles Roth:**

5000 Grm. Alizarin,  
10 Liter Verdickung,  
400 Grm. salpetersäure Thonerde von 15° B.  
600 „ essigsäure Thonerde von 10° B.,  
500 „ essigsaurer Kalk von 16° B.

**Salpetersäure Thonerde:**

1000 Grm. salpetersaures Blei,  
1000 „ Alaun,  
2000 „ Wasser.

Durch Anwendung von salpetersaurer Thonerde wird das Roth mehr gelblich als bei Anwendung von essigsaurer Thonerde. Bei Anwendung von

salpetersaurer Thonerde muss mehr essigsaurer Kalk zugesetzt werden, als bei Anwendung von essigsaurer Thonerde.

Ein drittes Roth ohne Oel:

4200 Grm.	Alizarin,
4800 "	Essigsäure von 8° B.,
1800 "	Mehl,
2400 "	Wasser

werden gut gekocht, kalt gerührt, und dann wird zugesetzt:

487 Grm.	essigsaurer Kalk von 16° B.,
1000 "	salpetersaure Thonerde von 15° B.,
1500 "	unterschwefligsaurer Kalk von 9° B.

*γ) Druckfarbe für Violett-Artikel.*

1400 Grm.	Alizarin,
10 Liter	Verdickung für Violett,
200 Grm.	holzsaures Eisen von 12° B.,
370 "	essigsaurer Kalk von 16° B.

Violett-Verdickung:

5000 Grm.	Stärke,
18 Liter	Wasser,
9 "	Tragant schleim (4 Loth pro 1 Liter Wasser),
3 "	Essigsäure von 6° B.,
1000 Grm.	Baumöl

werden gut verkocht, dann kalt gerührt.

Die bedruckte Waare wird 1 bis 2 Stunden lang bei  $\frac{1}{2}$  Atmosphäre Druck gedämpft, hierauf 24 bis 26 Stunden lang hängen gelassen. Nun schreitet man zum Durchzug. Die Waare wird breit durch einen Rollenständer durch folgendes Bad bei 40 bis 50° R.  $\frac{1}{2}$  bis 2 Stunden lang passirt: 1000 Liter Wasser, 20 Kilogr. Kreide, 5 Kilogr. arsensaures Natron. Nach erfolgtem Durchzug wird gewaschen und dann geseift bei 50—60° R.  $\frac{1}{2}$  Stunde, mit 1500 Grm. Seife für zehn Stück zu 50 Meter. Nach dem Seifen wird gewaschen, abgetrocknet und schliesslich, wenn nöthig, leicht chlorirt.

A. Müller<sup>1)</sup> (in Zürich) verbreitet sich über die Wiedergewinnung der Weinsäure und Oxalsäure aus den Rückständen vom Aetzen türkischrother Gewebe. Jährlich gehen Tausende von Centnern der zum Bedrucken türkischrother Gewebe benutzten theuren Weinsäure und Oxalsäure als Kalkniederschläge in der Aetzküpe verloren, indem dieselben als unverwendbar einfach weggeworfen werden. Verf. hat nun in mehreren Druckereien ein auf die wechselnde Zusammensetzung dieses Niederschlags basirtes Verfahren eingeführt, wonach die genannten Säuren mit sehr geringen Kosten und in nahezu ursprünglicher Menge wieder gewonnen werden können. Es ist bekannt, dass nur dann eine gute Aetzung stattfindet, wenn ein ziemlich beträchtlicher, aber nie für alle Fälle bestimmbarer Ueberschuss von Aetzkalk in der Küpe vorhanden ist, da sonst leicht durch schnelle Lösung überschüssiger Säure das sogenannte „Fliesen“, ein Heraus-

1) A. Müller, Chem. Centralbl. 1871 p. 134 und 287; Dingl. Journ. CC p. 227; Reimann's Färberzeit. 1871 Nr. 27 p. 211, 28 p. 220; Polyt. Centralbl. 1871 v. 452 und 726; Deutsche Industrizeit. 1871 p. 183.

ätzen von unbedrucktem Grund, eintritt. Dieser schon im Chlorkalk in wechselnder Menge enthaltene und in der Küpe theilweise ungelöste Bestandtheil bedingt nun hauptsächlich die Zusammensetzung des „Niederschlags“, d. h. der nach dem Aetzprocesse bei ruhigem Stehenlassen der Küpe sich absetzenden weissen schlammigen Masse, welche der Hauptsache nach aus den Kalksalzen der mit den Tüchern oder Garnen hinein gebrachten Säuren besteht. Wird dieser Niederschlag, in dem sich alle eingegangene Säure wiederfindet, nach einigen Aetztagen schon weggebracht, so ist er weniger reichhaltig an Kalksalzen, als wenn er so lange als möglich (2 bis 3 Wochen) die Reaktion mitmacht, wodurch die Küpe in ihren Haupteigenschaften nicht im mindesten beeinträchtigt wird. Im Allgemeinen schwankt der Gehalt an Kalksalzen zwischen 35 und 60 Proc. (25 bis 45 Proc. Säuregehalt), wenn der Niederschlag alle 2 bis 3 Wochen entfernt wird. Wie bekannt, wird bei der Weinsäurefabrikation das Kalisalz in Kalksalz verwandelt, und letzteres, indem es in Wasser suspendirt wird, mit Schwefelsäure zersetzt. Es liegt jedoch nicht im Zweck dieser Methode, die entstandene Säure einzudampfen, um sie krystallisiren zu lassen, sondern die erhaltene Flüssigkeit wird direct als Druckfarbe benutzt, indem sie mit passenden Substanzen verdickt wird. Es ist daher vortheilhaft, die gut ausgewaschene Masse nach Zusatz von wenig Wasser, um die Heftigkeit der Reaktion etwas zu schwächen, direct mit Schwefelsäure zu behandeln, um so eine concentrirte Mischung zu erhalten. Das Auswaschen des aus der Küpe herauf geholten Niederschlages geschieht am besten in grossen hölzernen, etwas erhöht stehenden Kufen, die, wenn möglich, so eingerichtet sind, dass Dampf in dieselben strömen kann. Etwa 8 Zoll vom Boden befindet sich eine in einem Thürchen angebrachte Oeffnung zum Ablassen der Waschwässer. Ein 2 bis 3maliges Auswaschen genügt vollständig, um alle anhängenden Stoffe zu entfernen. Nach diesen vorgängigen Operationen wird der dicke Teig durch das Thürchen der Kufe nach Wegnahme einer kleinen Probe fortgebracht. Es ist hierauf eine Analyse desselben nothwendig, welche man am besten volumetrisch ausführt. Man wägt 10 Grm. des ausgewaschenen Niederschlags ab, bringt ihn ohne Verlust in ein Becherglas und fügt, nachdem er in viel Wasser suspendirt wurde, nach und nach Normalschwefelsäure (d. h. gewöhnliche englische Schwefelsäure von 1,568 spec. Gewicht) aus einer eigens zu diesem Zwecke hergestellten Bürette zu, bis alles Calcium als Sulfat gefällt ist, was durch Chlorbaryum leicht erkannt wird. Die Bürette ist in Grade von je 0,1 Grm. obiger Säure eingetheilt; es entspricht daher jeder derselben einem Kilogr. Schwefelsäure in Normalstärke, welcher 100 Kilogr. Niederschlag von der Probe-Qualität zuzusetzen ist. Durch Titration mit gewöhnlicher Normalalkalilösung kann nun auch die entstandene freie Säure leicht bestimmt werden, wenn in der Druckfarbe nur eine Säure, z. B. Weinsäure, angewendet wurde. — Nachdem diese Maassregeln getroffen sind, wird der Niederschlag zu je 100 Kilogr. in eiserne, mit Dampfleitung und Rührapparaten versehene Gefässe gebracht, mit ca. 50 Liter Wasser gemengt, und unter Umrühren die nöthige Schwefelsäure hinzugefügt. Es findet einige Kohlensäureentwicklung statt. Nach Zusatz von noch 50 Litern Wasser wird die Masse

bis zur Homogenität durchgearbeitet und mit Dampf bis zum Sieden erwärmt. Zum Trennen des Calciumsulfat von der Säure werden mit Vortheil kräftige Centrifugen mit eingelegtem Filtrirtuch angewendet. Es konnten auf diese Weise mit viertelstündigem Lauf 95 bis 98 Proc. der Säure gewonnen werden. Das specifische Gewicht der so erhaltenen Flüssigkeit richtet sich natürlich nach der im Niederschlage enthaltenen Menge Kalksalze; gewöhnlich zeigte sie am Baumé'schen Aräometer 20 bis 26° (1,159 bis 1,216 spec. Gew.). Sie wird nun, wenn sie sich vollständig geklärt hat, auf Schwefelsäure geprüft, und diese eventuell durch Baryumtartrat kochend gefällt. Die aus dem basischen Chlorblei durch die Einwirkung der Schwefelsäure entstandene geringe Menge Salzsäure darf vollständig vernachlässigt werden. Die filtrirte Flüssigkeit wird entweder auf oben angegebene Art verwendet, oder man kann durch Eindampfen und fractionirte Krystallisation derselben die Säuren getrennt erhalten. Bedeutend vortheilhafter stellt sich diese Methode, wenn zum Aetzen statt Chlorkalk die entsprechende Natronverbindung (*Eau de Labarraque*) angewendet wird, die aus klarer Chlorkalkflüssigkeit durch Zufügen von Sodalösung bis kein Carbonat mehr ausfällt, entsteht. Beim Aetzen mit dieser Flüssigkeit bleiben die Säuren als Natronsalze gelöst, und es kann daher nach jedem Aetzen durch Zufügen von Chlorkalklösung sowol die Flüssigkeit in ursprünglicher Qualität und Quantität wieder hergestellt, als auch die Säure als Kalksalz gefällt werden. Mit dieser Flüssigkeit wird aufs Neue geätzt und dieselbe durch Chlorkalk wieder hergestellt. Die gefällten Kalksalze, welche nun kein Hydrat mehr enthalten, werden nach der gewöhnlichen Art der Weinsäurefabrikation verwendet, wodurch natürlich an Schwefelsäure gespart wird. Ein fernerer Vortheil dieser Aetzmethode ist der, dass nach der Action sogleich ein blendendes Weiss erhalten wird, ohne dass das Roth so stark alterirt wird, wie durch Chlorkalk. Es müssen nämlich nach der gewöhnlichen Art Aetzung die Tücher längere Zeit auf der Wiese liegen oder mit Bleichstoffen behandelt werden, um ein schönes Weiss zu erhalten. Durch beide Manipulationen, von denen erstere im Winter fast gar nicht anwendbar und letztere meist noch Fabrikgeheimniss ist, verliert der türkischrothe Grund bedeutend an Schönheit.

Die Anwendung des Casein's in dem Zeugdruck<sup>1)</sup> ist abermals Gegenstand von Mittheilungen gewesen. E. Schlumberger<sup>2)</sup> berichtet nämlich über ein neues Verdickungsmittel für die Zeugdruckerei, das aus Casein unter Zusatz von Magnesia<sup>3)</sup> hergestellt ist. Behandelt man nämlich Casein in der Kälte bei Gegenwart von Wasser mit sehr wenig, etwa 2 bis 3 Proc., Magnesia, so erhält man eine dicke, gummiartige Lösung, die nicht von selbst, wol aber durch die Wärme gerinnt; die geronnene Masse

1) Jahresbericht 1855 p. 346; 1856 p. 302 und 349; 1858 p. 209; 1859 p. 548; 1860 p. 481 und 502; 1869 p. 641; 1870 p. 627.

2) E. Schlumberger, *Bullet. de la soc. de Mulhouse* 1871 p. 103; *Dingl. Journ. CCII* p. 94; *Reimann's Färberzeit.* 1871 Nr. 42 p. 331; *Polyt. Centralbl.* 1871 p. 1573; *Deutsche Industriezeit.* 1871 p. 385.

3) Auf die Anwendbarkeit der Casein-Magnesia in der Färberei habe ich zuerst 1850 aufmerksam gemacht. *Vergl. Journ. für prakt. Chem.* LI p. 106. *Wr.*

ist in alkalischen Flüssigkeiten löslich. Drückt man unlösliche Farben mit dieser Lösung, so werden dieselben in Folge des eintretenden Gerinnens beim Dämpfen fixirt, der Druck ist aber, wie nach dem erwähnten Verhalten der geronnenen Masse gegen Alkalien zu erwarten, nicht seifenächt. Behandelt man dagegen das Casein mit einer grösseren Menge Magnesia, etwa 5 bis 10 Proc., so erhält man nicht mehr eine Lösung, sondern einen dicken, halbflüssigen, homogenen Teig, der in Wasser angerührt werden kann, ohne eine eigentliche Lösung zu geben. In Barytwasser dagegen giebt dieser Teig eine dünnflüssige, gummiartige Lösung, die für gewisse Fälle als Verdickungsmittel geeignet erscheint. Dieselbe gerinnt in der Wärme fast vollständig und die geronnene Masse ist in Alkalien unlöslich. Die Lösung lässt sich, wie es scheint, sehr lange ohne Zersetzung aufbewahren, nur muss sie vor Einwirkung der Kohlensäure der Luft geschützt werden, die allmählig den Baryt fällt und so die Löslichkeit der Magnesiaverbindung vermindert. Zur Darstellung der Verdickungsmasse verwendet man 1 Kilogr. gepulvertes Casein, 75 Grm. gebrannte Magnesia und 4 Liter Wasser; man rührt zuerst das Casein und die Magnesia, jedes für sich, mit etwas Wasser an, mischt dann und rührt einige Zeit lang um, wobei die Masse bald dick wird. Nachdem man eine Nacht hat stehen lassen, fügt man eine Lösung von 300 Grm. Barytkrystallen in 3 Liter höchstens 35° C. warmem Wasser hinzu und rührt um, bis das Ganze eine völlig gleichmässige Masse bildet. Zur Darstellung von Druckfarben braucht man die Verdickungsmasse nur mit den Farbpulvern anzurühren, die fixirt werden sollen. Die oben beschriebene Masse enthält pro Liter 125 Grm. Casein. Vergleicht man die damit erhaltenen Nuancen mit denen, welche Albuminfarben mit ebenfalls 125 Grm. Albumin pro Liter geben, so zeigt sich, dass der Vortheil sowol in Bezug auf Echtheit wie in Bezug auf Glanz eher auf Seite des neuen Verdickungsmittels ist. Ultramarin, Zinkweiss und Beinschwarz bieten beim Drucken keine Schwierigkeit, Chromgrün erfordert nur einen stärkern Barytzusatz, da die Farbe sonst gerinnt; wird dies berücksichtigt, so lässt die Farbe nichts zu wünschen übrig. Mit Anilinfarben hat Verf. keinen Erfolg erzielt; dieselben werden durch die stark alkalische Lösung vollständig gefällt. Vielleicht wäre der Zweck dadurch zu erreichen, dass man unlösliche Lacke dieser Farben anwendete.

Enthält das neue Verdickungsmittel nicht Baryt im Ueberschuss, so gerinnt es leicht bei Vermischung mit einem andern Verdickungsmittel; das Gerinnen wird aber verhindert und selbst das schon gebildete Gerinnsel wieder aufgelöst, wenn man etwas überschüssigen Baryt zusetzt, und dann kann man die Masse mit Stärke, Traganth, Senegalgummi und Dextrin vermischen, ohne dass das Gerinnen in der Wärme beeinträchtigt wird. Ein Ueberschuss an Baryt hindert zwar demnach das Gerinnen nicht und vermindert auch die Echtheit der Farben nicht, es scheint aber, als zersetzten sich die Farbmassen um so leichter, je grösser derselbe ist, so dass also für jede Farbe die genau nöthige Menge Baryt zu ermitteln wäre. Wird diese nicht überschritten, so lassen sich die Farben, wie es scheint, sehr lange aufbewahren, ohne zu gerinnen, nur bildet sich durch Einwirkung der atmosphärischen Kohlensäure eine dicke Haut, deren Entstehung man aber auch vermeiden kann, wenn man



die Farbe mit Oel oder Terpentin bedeckt. Ein wesentlicherer Uebelstand liegt aber in der zu grossen Verdickungskraft des Casein in der angegebenen Lösung. Eine Lösung mit 125 Grm. Casein pro Liter ist schon sehr gummiartig und noch concentrirtere Lösungen werden sich schwer drucken lassen. Andererseits aber wird diese Concentration in vielen Fällen, z. B. bei sehr dunklen Farben, die bedeutende Mengen zu fixirenden Farbstoff enthalten, zur Fixirung des gesammten Farbstoffes nicht ausreichen. In Bezug auf den Herstellungspreis stellt sich die Casein-Magnesia gegen Albumin sehr vorthellhaft; Schlumberger berechnet ihn wie folgt:

1 Kilogr. Casein . . . . .	2 Frcs. 75 Cts.
75 Grm. Magnesia zu $6\frac{1}{3}$ Frcs. pro Kilogr. — „	90 „
300 Grm. Baryhydrat zu 3 Frcs. . . . .	90 „
	<hr/>
	4 Frcs. 15 Cts.

W. Grüne<sup>1)</sup> tischt die alte Geschichte vom Albumin aus Fischrogen des Breiten wieder auf<sup>2)</sup>.

Ueber ein merkwürdiges Verhalten der Wolframsäure zu Proteinsubstanzen, insbesondere zu Leim, berichtet Sonnenschein. Löst man nämlich in einer concentrirten Gelatinelösung in der Wärme eine hinreichende Menge fein gepulvertes wolframsaures Natron auf und fügt dann zu dieser Lösung etwas Salzsäure, so schlägt sich eine Verbindung von Wolframsäure mit Leim nieder, welche bei 40° C. so elastisch ist, dass man ganz dünne Platten und Fäden daraus ziehen kann. Die beim Erkalten erstarrende kautschukähnliche Masse wird brüchig und fest, lässt sich aber durch Wärme wieder plastisch und knetbar machen. Es ist dieses Mittel bereits statt des theuren Eiweisses dazu verwendet worden, die Baumwolle zu animalisiren, sie der Thierwolle ähnlich und dann mit Anilinfarben färbbar zu machen.

Ueber das Perugummi und das Bassorabin hinsichtlich ihrer Brauchbarkeit als Verdickungsmittel beim Zeugdruck machen Eugen und Armand Dollfus Mittheilungen<sup>3)</sup>. Das sogenannte Perugummi<sup>4)</sup> ist das Pulver der Wurzel einer Asphodelus-Art, welche besonders auf dem Libanongebirge häufig vorkommt. Man trocknet dieselbe, pulverisirt sie auf eigenthümliche Weise und sondert die äusseren braunen und die inneren holzigen Theile, welche nicht verwendbar sind, so viel als möglich durch Sieben ab. Das so erhaltene Pulver ist bräunlich; in kaltem Wasser schwillt es ausserordentlich an, löst sich aber nur unvollständig; mit Wasser gekocht, liefert es einen Schleim, welcher in seinen Eigenschaften dem Tra-

1) W. Grüne, Grothe's Musterzeit. 1871 Nr. 10; Dingl. Journ. CCI p. 82; Polyt. Notizbl. 1871 p. 220.

2) Vergl. die Arbeiten von G. Leuchs und Dollfus, Jahresbericht 1860 p. 504; 1861 p. 595; ferner die von Springmühl, Grothe's Musterzeit. 1871 Nr. 20 p. 226; Chem. Centralbl. 1871 p. 522.

3) E. und A. Dollfus, Bullet. de la soc. industrielle de Mulhouse 1870 Juillet p. 375; Polyt. Centralbl. 1871 p. 1093; Polyt. Notizbl. 1871 p. 180; Deutsche Industriezeit. 1871 p. 208.

4) Jahresbericht 1868 p. 678.

ganthschleim ziemlich ähnlich, jedoch etwas mehr bindend und stärker gefärbt ist. Dieser Schleim enthält stets mindestens 30 Proc. unlösliche holzige Stoffe, welche sich in einer schwach verdickten Farbe zum Theil, in einer dicken Farbe aber gar nicht absetzen. Beim Passiren durch ein Sieb werden zwar die grössten dieser Theile mit erheblichem Verlust an Farbe beseitigt, aber, was von ihnen übrig bleibt, ist hinreichend, die Gravirung der Druckwalzen alsbald zu verschmieren. Um das Perugummi verwenden zu können, muss man dasselbe ungefähr 2 Stunden lang mit Wasser kochen; man erhält dann einen Schleim, welcher sich in manchen Fällen ziemlich lange unverändert erhält. Das Perugummi, so wie es bisher im Handel vorkam, ist aber von sehr ungleichmässiger Beschaffenheit, sowol hinsichtlich seines Verdickungsvermögens als hinsichtlich der Aufbewahrungsfähigkeit seiner Lösung; zuweilen verflüssigte die gekochte Masse sich schon nach einem Tage. Die Verff. haben viele Versuche angestellt, um das Perugummi beim Woll- und Baumwollendruck statt des Senegalgummi's zu verwenden. Die besten Resultate gaben dabei die Anilinfarben, und unter diesen das Violett und das Solferino, welche mit diesem Verdickungsmittel intensiv wurden, aber ungleichmässig und streifig ausfielen, wenn sie als Grund (Boden) dienten; das Gelingen hing viel zu sehr von der Geschicklichkeit des Druckers ab. Das Anilinblau lieferte Nuancen, welche in der Lebhaftigkeit und der Intensität bei den verschiedenen Versuchen sehr variierten. Alle diese Farben schäumten im Chassis und verloren dann ihre Consistenz. Beim Walzendruck auf Wolle gaben sie ein ziemlich gutes Resultat; aber der Druck war nicht rein genug. Beim Walzendruck auf Baumwolle könnte das Perugummi in gewissen Fällen gute Dienste leisten, da es nur wenig theurer ist als das beste Senegalgummi, aber ein fast zehn Mal grösseres Verdickungsvermögen besitzt. Die Verff. erhielten mit demselben in ökonomischer Hinsicht gute Resultate beim Mattiren glatter Böden in Modenüancen. Grau, Catechubraun, Rostgelb, Krappviolet und Chromorange; denn mit 35 bis 40 Grm. Verdickungsmittel per Liter erhält man hierfür genügend dicke Farben. Diese Farben bieten überdies den Vortheil dar, sich leicht zu degummiren, die Degummirungsbäder sehr wenig zu verunreinigen, und keine reducirende Wirkung auf die Farbstoffe auszuüben. Der letztere Vortheil tritt namentlich bei Catechu, welches chromirt werden soll, hervor, da dieses intensiver wird, als bei Verwendung von Senegalgummi. Die Böden werden jedoch nie so gleichmässig als mit anderen Verdickungsmitteln, besonders auf etwas dichten Geweben. Man kann das Perugummi auch zum Verdicken der erwähnten Farben benutzen, wenn dieselben zum Druck breiter Streifen bestimmt sind; aber man erhält einen geflossenen Druck, sobald man sich desselben für etwas complicirte Muster bedient. Da man ferner für solche Muster dickere Farben anwenden muss, so setzen die unlöslichen Theile, welche trotz des Durchsiebens in der Farbe geblieben sind, sich nicht ab und verschmieren sehr bald die Gravirung.

Der Hauptübelstand des Perugummi's bestand in der Ungleichmässigkeit der einzelnen Partien, von denen viele ein Verdickungsmittel gaben, welches sich gar nicht aufbewahren liess. Auf den Rath von Gustav Schäffer versuchte Strilack daher das Pulver seiner Wurzel schwach zu

rösten, und dieses Produkt bringt er jetzt unter dem Namen **Bassorabin** in den Handel. Dasselbe ist etwas mehr gefärbt als das ursprüngliche **Perugummi**, liefert aber mehr lösliche Theile, als dieses. Mit Wasser gekocht, setzt es nach einigen Stunden etwa 20 Proc. unlösliche Theile ab; die nicht sehr dicken Lösungen setzen im Verlaufe von zwei Tagen noch etwas ab, und man erhält alsdann eine ziemlich dicke Flüssigkeit, welche sich einige Tage lang (kürzere oder längere Zeit, je nach der Temperatur) sehr gut conservirt, dann aber sauer und zugleich dünner wird. Da das **Bassorabin** etwas stärker gefärbt ist als das **Perugummi**, so trübt es beim Wolldruck die Farben, besonders die hellen, etwas mehr, als dieses; dagegen aber drucken sich die Farben etwas besser. Auf Baumwolle erhält man mit dem **Bassorabin** dieselben Resultate, wie mit **Perugummi**; aber ersteres verdickt und bindet etwas besser; 30 Grm. per Liter sind zum Verdicken der Farben für den Druck glatter Böden hinreichend. Man kann das **Bassorabin** bei allen Beizen verwenden, ausgenommen für basisch-essigsaures Bleioxyd, welches es zum Gerinnen bringt. Neutrale Thonerde-, Eisen- und Bleibeizen, sowie die zum Chromiren bestimmten Catechufarben werden bei Anwendung desselben intensiver, als mit den gewöhnlichen Verdickungsmitteln, degummiren sich leichter und beschmutzen die Degummirungsbäder fast gar nicht. Violett mit Eisenbeize wird jedoch weniger lebhaft, ebenso Indigblau und Catechu für das Garancinfärben. Beim Drucken von complicirten Mustern macht der aus dem Fliessen und dem Mangel scharfer Contouren entspringende Uebelstand sich fast ebenso geltend, wie beim **Perugummi**, obschon in etwas geringerem Grade; macht man die Farben dicker, so setzen die unlöslichen Theile sich nicht ab und verschmieren rasch die Gravirung. Die Verff. haben ausserdem gefunden, dass man dieses Verdickungsmittel nicht mit anderen Verdickungsmitteln vermischen kann, um es zu verbessern. Die Verff. resumiren ihr Urtheil zuletzt dahin, dass das **Bassorabin** im Vergleich mit dem ursprünglichen **Perugummi** einen Fortschritt bezeichne, weil es gleichmässiger in seiner Ergiebigkeit sei, und weil es klebrigere und länger haltbare Farben liefere. Man werde dasselbe für gewisse Druckarten, wie glatte Böden auf leichten Geweben und wenig complicirte Muster, z. B. breite Streifen, verwenden können, namentlich wenn keine besonders vollkommene Ausführung verlangt werde. Für die meisten Zwecke dem **Senegalgummi** bedeutend nachstehend, gebe es den Farben eine ähnliche, obschon bessere Consistenz, wie **Traganth**, und man könne es wegen seiner Billigkeit (es kostet jetzt  $2\frac{1}{2}$  Francs per Kilogr.) für einzelne Zwecke mit Vortheil statt des **Traganth**s, sowie auch statt der gerösteten Stärke und des **Leiogomme** verwenden. Um das **Bassorabin** für dicke Farben, welche sich, ohne die Gravirung zu verschmieren, mittelst Walzen drucken lassen würden, verwendbar zu machen, müsste man nothwendig die unlöslichen Theile daraus abscheiden. Dies würde sich durch Ausziehen mit kochendem Wasser und Abdampfen der Lösungen erreichen lassen; dadurch würde aber der Preis des Produktes beträchtlich erhöht werden. Ueberdies haben die Verff. gefunden, dass beim Eintrocknen einer Lösung der gummigen Theile und Wiederauflösen derselben beiläufig 20 Proc. an Verdickungsvermögen verloren gehen. Ein mechanisches Verfahren zur vollständigen Absonderung der unlöslichen

Theile wäre das einzige praktische Mittel, um dem Bassorabin eine vortheilhafte Verwendung in der Industrie zu verschaffen.

Reimann's Färberzeitung<sup>1)</sup> bringt Mittheilungen über Gold- und Silberdruck, die indessen nur Bekanntes<sup>2)</sup> reproduciren.

#### d) Bleicherei.

Fr. Fresenius<sup>3)</sup> schildert Bailly's Verfahren des Bleichens mit schwefliger Säure. Das Wesentliche desselben besteht darin, dass die zu bleichenden Stoffe noch nass in eine Turbine gebracht werden, die mit einem die schweflige Säure entwickelnden Apparat in Verbindung steht, so dass die Luft, welche von der rotirenden Turbine wie von einem Aspirator angesogen wird, nur durch den Apparat, in welchem die Verbrennung des Schwefels vor sich geht, in das Innere der Turbine, und zwar mit schwefliger Säure vermischt, gelangen kann. Das Verfahren soll treffliche Resultate geben.

Eine billige, glanzvolle Appretur erhält man, nach C. Puscher<sup>4)</sup> (in Nürnberg), wenn man 1 Pfund Weizenmehl Nr. 0 mit 6 Pfund kaltem Wasser gleichmässig zu einem Brei anrührt und diesem unter Umrühren 30 Grm. Salmiakgeist hinzufügt. Der Brei färbt sich dabei schwach gelb und quillt bedeutend auf. Er wird nun noch mit 5 Pfund kaltem Wasser verdünnt und hierauf unter stetem Umrühren bis zum Kochen erhitzt; nach  $\frac{1}{4}$  stündigem Kochen ist das überschüssige Ammoniak verflüchtigt. Der so erhaltene, gelblich durchscheinende Kleister ist nicht nur ein billiges, zu Papparbeiten brauchbares Bindemittel, sondern eignet sich auch zur Anfertigung von Glanz-, Bunt- und Bronzepapier zu Spielkarten, zu Appreturen von leinenen und baumwollenen Stoffen, zum Grundiren, resp. zum Verstopfen der Holzporen beim Poliren von Holzgegenständen und zum Stärken der Wäsche. Letztere erhält nicht nur grosse Steifheit, sondern auch vorzüglichen Glanz. Anstatt Ammoniak lässt sich für Wäsche auch Aetznatron (15 Grm. in 120 Kubikcentimetern Wasser gelöst auf 1 Pfund Weizenmehl) verwenden.

Eine Schlichte für Baumwollzeuge etc., die sich in einer mechanischen Baumwollweberei vortrefflich bewährte, hat C. Finckh<sup>5)</sup> (in Biberach) untersucht und giebt folgende Vorschrift zur Darstellung derselben: 2 Thle. kaustisches Natron und 4 bis 5 Thle. Palmöl werden mit

1) Reimann's Färberzeit. 1871 Nr. 11; Dingl. Journ. CC p. 338.

2) Jahresbericht 1856 p. 389.

3) Fr. Fresenius, Grothe's Muster-Zeit. 1871 Nr. 5; Polyt. Centralbl. 1871 p. 444.

4) C. Puscher, Bayer. Industrie- und Gewerbebl. 1871 p. 60; Dingl. Journ. CC p. 45; Polyt. Centralbl. 1871 p. 597; Chem. Centralbl. 1871 p. 480.

5) C. Finckh, Dingl. Jour. CCII p. 172; Polyt. Centr. 1871 p. 1187; Chem. Centralbl. 1871 p. 536; Württemberg. Gewerbebl. 1871 p. 401; Hess. Gewerbebl. 1871 p. 356; Deutsche Industriezeit. 1871 p. 338; N. Jahrbuch für Pharm. 1871 XXXVI p. 237; Chemic. News. 1871 Nr. 619 p. 168.

der nöthigen Menge Wasser verseift, hierauf in mehr Wasser gelöst und mit 30 Thln. Glycerin von 30° Beck vermischt. In die erkaltete Mischung rührt man 8 Thle. Weizenstärke ein und fügt schliesslich Wasser zu, bis die Masse 100 Thle. wiegt. Ein kleiner Zusatz von Carbolsäure schützt sie vor der Gährung; doch ist es gerathen, nicht viel Vorrath zu machen, denselben an einem kühlen Ort aufzubewahren und von Zeit zu Zeit daselbst rühren zu lassen. Die Anwendung der Masse geschieht in der Weise, dass auf 100 Pfund Kartoffelmehlstärke 6 bis 8 Pfund Schlichtemasse, je nach der Qualität der Waare, genommen werden. Man kocht das Gemisch in der Schlichtmaschine mit der nöthigen Menge Wasser.

M. Reimann<sup>1)</sup> lieferte eine Beschreibung der sogenannten chemisch-trockenen Reinigung zur Entfernung des Schmutzes aus getragenen Stoffen. Keine industrielle Erscheinung der Neuzeit ist mit einem so dichten Schleier umgeben und dennoch bei näherer Besichtigung so einfach, als die sogenannte chemisch trockene Reinigung. Im Jahre 1866 zuerst aufgetaucht, verbreitete dieselbe sich bald in allen grösseren Städten und wird gegenwärtig von den meisten Firmen, welche sich mit Lappenfärberei beschäftigen, benutzt. Das Wesen der trockenen Reinigung ist einfach die Entfernung des Schmutzes aus getragenen Stoffen mit Hilfe von Benzin, Terpentinöl, Petroleumäther oder einer anderen Flüssigkeit, die Fett auflösen im Stande ist. Die meisten Schmutzflecke bestehen aus Fett oder Harz, welches mit Staub oder einer färbenden Materie überzogen ist. Entfernt man das Fett oder Harz, so verliert damit der Staub seinen Halt, und der Fleck verschwindet. Es giebt eine ganze Reihe von Methoden zur Ausführung der trockenen Reinigung, je nachdem die Arbeit im grossen oder im kleinen Maassstabe ausgeführt wird.

Für kleinen Betrieb wird die Reinigung folgendermaassen vorgenommen: Man stellt sich fünf Gefässe auf, welche so gross sind, dass man die zu behandelnden Stoffe darin eben hantiren kann. Dies können Gefässe von Zinkblech sein; häufig werden aber auch geradezu grosse Töpfe in Anwendung gebracht. Zu jedem Behälter gehört ein passender Deckel. Die Zinkgefässe sind cylindrisch und mehr hoch als breit. Man füllt dieselben zu drei Vierteln mit Benzin an und sortirt die Gegenstände, welche man waschen will. Man trennt die helleren von den dunkleren und macht sich auf diese Weise verschiedene Haufen der Stücke zurecht. Jedes der Stücke, und zwar die helleren zuerst und die dunkleren zuletzt, breitet man auf einem Tische, den man zweckmässig mit Zinkblech übernageln lässt, aus und reinigt dieselben zuerst von den grössten Flecken. Zu diesem Zweck bindet man ein faustgrosses Stück Watte, zu einem Ballen geformt, in weisse Leinwand ein, so dass man die Enden der Leinwand als Handhabe benutzen kann. Diesen kleinen Apparat nennt man „das Tampon“. Dieses taucht man in eine Schale mit Benzin ein, so dass es davon durchtränkt wird, und reibt nun die-

---

1) M. Reimann, Reimann's Färbezeit. 1871 Nr. 6—8; Polyt. Centralbl. 1871 p. 455; Hess. Gewerbebl. 1871 p. 156; Kurhess. Gewerbebl. 1871 Nr. 14 u. 15 p. 59.

jenigen Stellen, welche man am schmutzigsten findet, gehörig aus, bis der grösste Theil des Schmutzes an diesen Stellen beseitigt ist. Auf dieselbe Weise verfährt man mit allen übrigen Stücken. Man nimmt die dunkleren deshalb zuletzt, weil das benutzte Benzin dann durch das beständige Wiedereintauchen des Tampons schon dunkel geworden ist. Das übrig gebliebene Benzin giesst man in ein grosses Sammelgefäss, welches mit einem Deckel gut zu verschliessen ist. Nachdem dies geschehen ist, nimmt man die hellen Stücke und wäscht eines nach dem anderen im Behälter Nr. 1 aus, worauf man sie in Nr. 2 hinein legt. Man deckt Nr. 2 zu, wäscht nun eine neue Partie Stoffe in Nr. 1 mit den Händen durch und bringt während dem die zuerst behandelten Stücke aus Nr. 2 in 3. Man wirft nun die zweite Partie in den Behälter 2, beginnt mit dem Waschen einer dritten Partie und wirft während dem die zuerst behandelten Stücke von 3 nach 4 und die darauf folgenden von 2 nach 3. Die dritte Partie wird dann in den Behälter 2 hinein geworfen. Dieses Umwerfen geschieht aus dem Grunde, weil das Benzin durch das Auswaschen der Stoffe immer dunkler wird, während die erste Partie, also die weissen Stücke, immer mit reinem Benzin zusammen kommen. Es werden nun die zuerst behandelten Stücke in dem Behälter 5 nochmals ausgewaschen, dann wieder auf dem Tische ausgebreitet und besichtigt. Im Falle noch schmutzige Stellen vorhanden sind, wird der Stoff mit einem zu diesem Zweck vorhandenen zweiten, reinen „Tampon“ mit Benzin aus dem Behälter Nr. 5 nochmals abgerieben und in dem Behälter 5 einige Zeit lang liegen gelassen. Die fertigen Stücke aus Nr. 5 wirft man dann in einen mit Deckel versehenen Topf, in welchem das anhaftende Benzin abläuft, welches man durch Umkippen von Zeit zu Zeit aus dem Topfe entfernt. Man drückt schliesslich die Stücke gut aus und trocknet sie in einer recht warmen Trockenkammer. Auf diese Weise sind die Stücke vollständig gereinigt, so weit das Benzin es vermag; denn es ist hervorzuheben, dass alle diejenigen Flecke, welche durch Alkalien, Säure, Zucker, Milch etc. hervorgebracht sind, dem Benzin widerstehen. Dasselbe gilt auch von den sogenannten Schweissflecken, welche in einer Veränderung der Farbe ihren Grund haben. Will man auch diese wegbringen, so muss eine Nachbehandlung der einzelnen Stellen mit Seifenlösung erfolgen. Dieses Verfahren gehört aber nicht hierher.

Das geschilderte Verfahren ist sehr praktisch und hat nur die Unannehmlichkeit, dass man sich dem Geruche des Benzins beim Auswaschen stark aussetzt; doch lässt sich die Sache zum Theil dadurch vermeiden, dass man die Operation unter einem gut ziehenden Rauchfange vornimmt. Zum Ablassen der Stücke kann man sich eines hohen cylindrischen Blechgefässes bedienen, welches einen durchlöcherten doppelten Boden hat. Durch diesen tropft das überflüssige Benzin ab; es kann durch eine Oeffnung unten in dem Behälter von Zeit zu Zeit entfernt werden. Es ist noch zu bemerken, dass für Harzflecke die Anwendung des Terpentinöls sehr vortheilhaft ist. Harzflecke wäscht man am besten mit einem Tampon, der in Terpentinöl getaucht wird, vor und verfährt dann ganz wie oben beschrieben.

Für grössere Etablissements eignet sich natürlich dieses Verfahren

Feinmahler, eine Maschine, welche für diesen Zweck besonders construirt und für Sachsen und Oesterreich patentirt ist. Das Mahlen des Strohes zu Papierstoff ist für die Brauchbarkeit und Güte des Stoffes von grösster Bedeutung. Man kann auf dem hier erwähnten Apparat die Knoten vollständig beseitigen, ohne den Stoff tod zu mahlen, hat auch bei der gehörigen Aufmerksamkeit nicht zu befürchten, einen ungleichmässigen Stoff zu erhalten. Nothwendig ist es, den Stoff bei dem Verlassen des Feinmahlers immer zu beobachten und kann man durch eine bequeme Stellung sehr leicht den Stoff länger oder kürzer werden lassen. Den Stoff lässt man in Abseihkästen laufen, wo derselbe sein Wasser abgiebt, und von da in die Bleichholländer eintragen, in welchen derselbe mit Chlorkalk gebleicht wird. — So einfach nun auch dieser zweite Theil der Strohstoffherzeugung erscheint, so ist es doch gerade derjenige, welcher so lange nicht vollkommen gelang. — Zum Betrieb einer guten Strohstofffabrik, welche auf 25 Ctr. Strohstoffherzeugung pro 24 Stunden eingerichtet werden soll, sind 2 Kessel von je 400 Quadratfuss Heizfläche nöthig, von denen der eine zum Kochen, der andere zum Betrieb einer 15pferdigen Dampfmaschine dient. An Arbeitern sind bei Tage 13, bei Nacht 7 Mann nöthig. Die Herstellung von 1 Ctr. lufttrocknem Strohstoff berechnete sich 1. für eine Fabrik in Böhmen im Jahr 1869 und 2. für eine Fabrik in Schlesien im Jahr 1870 wie folgt:

1.

	Thlr.	Sgr.	Pf.
Stroh . . . . .	1	10	—
Soda . . . . .	1	16	8
Kalk . . . . .	—	2	4
Kohlen . . . . .	—	12	—
Arbeitslöhne . . . . .	—	9	—
Chlorkalk . . . . .	1	5	6
	4	25	8

2.

	Thlr.	Sgr.	Pf.
Stroh . . . . .	1	5	—
Soda . . . . .	1	16	8
Kalk . . . . .	—	2	—
Kohlen . . . . .	—	10	—
Arbeitslöhne . . . . .	—	10	—
Chlorkalk . . . . .	1	7	8
	4	21	6

Das Anlagekapital beläuft sich, excl. Gebäude, auf 15,000 Thlr.; berechnet man hiervon die Zinsen zu 5 Proc., Amortisation zu 10 Proc., Verwaltungs- und Handlungsunkosten, so stellt sich der Preis pro 1 Ctr. lufttrocknenen Strohstoff auf  $5\frac{1}{4}$  bis  $5\frac{1}{2}$  Thlr. Dieses Resultat ist der Praxis und mehrjährigen Erfahrung entnommen.

Die drei übrigen Fabriken, welche nach dem hier beschriebenen System eingerichtet sind, haben fast dieselben hier aufgeführten Resultate erhalten. — Im Allgemeinen stellt Hahn noch folgende Grundsätze auf: Man soll Strohstofffabriken errichten: 1. In stroh- und kohlenreichen Gegenden.

durch einen Hahn, welcher an der Benzintrommel angebracht ist, das Benzin abgelassen und in das Sammelgefäß gebracht. Man füllt die Trommel mit neuem Benzin und fängt die Operation mit einer neuen Quantität Stoffe von vorn an. Dies ist die eigentliche Wäsche.

Es sammelt sich nach einigen Operationen eine grosse Menge schmutzigen Benzins an, und es handelt sich nun darum, dieses wieder nutzbar zu machen. Der dazu gehörige Apparat besteht in einer Glasretorte, welche mit einer Kühlvorrichtung verbunden wird; letztere stellt man sich aus einem Fass und einer als Schlange dienenden Bleiröhre her. Die Erhitzung der Retorte darf niemals über freiem Feuer geschehen, sondern ist am besten so vorzunehmen, dass man in einem kleinen Kessel Wasser zum Kochen bringt und die Retorte auf einem Dreifuss in dem Kessel so aufstellt, dass das kochende Wasser über dem Niveau des Benzins steht. Das Benzin destillirt, wenn es leichtsiedendes ist, in starkem Strom über und sammelt sich in der untergestellten Flasche wasserklar an. (Im Falle das Benzin einen höheren Siedepunkt hat, als das Wasser, muss man natürlich den kleinen Kessel, anstatt mit Wasser, mit Palmöl, rohem Glycerin oder Sand anfüllen.) In grösseren Etablissements wird die Destillation in besonderen metallenen Retorten vorgenommen.

Um Zeuge unverbrennlich zu machen, wollen J. A. Carteron in Lille und E. Rimmel<sup>1)</sup> in London gleiche Theile essigsäuren Kalk und Chlorcalcium in etwa dem doppelten Gewicht kochenden Wassers lösen, krystallisiren lassen und die Krystalle in Wasser gelöst zur Imprägnirung verwenden.

#### *Literatur über Färberei.*

- 1) A. Beckers, Anilin-Färberei. Das Gesammte der Färberei und Druckerei mit Kohlentheerfarbstoffen auf Wolle, Baumwolle und Seide. Nach dem Tode des Verf.'s neu bearbeitet und bis auf die neueste Zeit fortgeführt von M. Reimann. Vierte vermehrte Auflage. Mit einigen 70 Garn- und Stoffmustern. Berlin 1871. Theobald Grieben.

Becker's bekanntes und von den Praktikern geschätztes Werk über Anilin-Färberei (vergl. Jahresbericht 1867 p. 656) liegt nun in neuer Bearbeitung vor. In den Händen des bewährten Kenners der Verhältnisse der Färberei und des Zeugdruckes, Reimann, ist die neue Auflage dergestalt verbessert und umgearbeitet worden, dass in der That ein *neues Buch* daraus geworden ist, welches den Färbern als ein zuverlässiger Rathgeber auf dem Gebiete des Anilinfärbens angelegentlich zu empfehlen ist.

- 2) Anton Pubetz, Praktisches Handbuch der gesammten Färberei und Druckerei. Erste Abtheilung: Die Lehre von den Gespinnstfasern, das Bleichen und Appretiren derselben. Mit in den Text gedruckten Holzschnitten. Berlin 1871. J. Springer.

Von dem Pubetz'schen Handbuche der Färberei und Druckerei, welches fünf Abtheilungen umfassen soll, liegt die *erste* Abtheilung, von den Gespinnstfasern,

1) A. Carteron u. E. Rimmel, Deutsche Industriezeit. 1871 p. 328.



dann nicht selten wie Baumwollfaser gewunden, endlich erscheinen in Folge der Quetschungen die Breitendurchmesser der Zellen häufig grösser, als der natürlichen Dicke derselben entsprechen würde; aber ebenso häufig kommt es vor, dass die gequetschten Holzzellen seitlich zusammengerollt sind und dann äusserst schmal erscheinen. So variiren die Breitendurchmesser zwischen 0,0021 und 0,061 Millimeter. Diese beiden Zustände der Faser können bei der mikroskopischen Untersuchung zu Täuschungen Veranlassung geben, doch ist es leicht, sich durch Verfolgung der ganzen Zelle von ihrer Natur zu überzeugen.

D. A. Fyfe <sup>1)</sup> (in Manchester) construirte einen (in England patentirten) Apparat, mittelst dessen das in der Papierstoffbereitung benutzte Chlor, nachdem es durch die Masse gegangen, aufgefangen und wieder verworthen werden kann.

C. Campbell <sup>2)</sup> stellt Pergamentpapier in der Weise dar, dass er das Papier erst in concentrirte Alaunlösung bringt und trocknet, und es dann erst der Einwirkung der Schwefelsäure aussetzt. Der Alaun soll als Decke gegen die zu starke Einwirkung der Schwefelsäure dienen.

Das Verleimen des Pergamentpapiers <sup>3)</sup>, welches bisher grosse Schwierigkeiten bereitete, ist gegenwärtig als völlig gelungen anzusehen und dadurch der Verwendung des Pergamentpapiers zu den mannigfachsten Zwecken ein sehr grosses Feld geschaffen. Das Bedürfniss, Pergamentpapier so zu leimen, dass die geklebten Stellen weder durch trockene noch feuchte Wärme gelockert werden, machte sich vor allem in der bekannten Berliner Erbswurstfabrik geltend, woselbst für den täglichen Bedarf an Wurstdärmen, der bis auf 100,000 Stück gelangte, bald nicht mehr die genügende Zufuhr an Därmen zu erlangen war. Unter einer ganzen Reihe der Erbswurstfabrik von den verschiedensten Seiten eingereichten Proben geklebter Därme aus Pergamentpapier erfüllte nur diejenige, welche aus dem Laboratorium von E. Jacobsen <sup>4)</sup> (in Berlin) hervorgegangen war, ihren Zweck, d. h. die Leimung hielt stundenlanges Kochen in Wasser aus. Zur Ausbeutung dieses Klebemittels, welches E. Jacobsen's Bruder und Geschäftstheilhaber, Richard Jacobsen, auffand, übernahmen dieselben in Gemeinschaft mit dem Kaufmann Ed. Löwenthal in Berlin zu Anfang October 1870 die erste Lieferung künstlicher Papierdärme, von denen bereits zu Ende October über eine Million Stück zur Verarbeitung gekommen waren. Dies zuerst angewendete Verfahren war durch das dazu verwendete Material und die nachfolgende nothwendige Präparation der geklebten Hülsen verhält-

1) D. A. Fyfe, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1871 p. 212.

2) C. Campbell, Industrieblätter 1871 Nr. 23; Bayer. Industrie- und Gewerbebl. 1871 p. 189; Dingl. Journ. CC p. 506; Polyt. Centralbl. 1871 p. 1190; Chem. Centralbl. 1871 p. 488; Deutsche Industriezeit. 1871 p. 288; Jahrb. für Pharm. 1871 XXXVI p. 112.

3) Jahresbericht 1869 p. 652.

4) E. Jacobsen, aus dessen Repertorium der techn. Chemie pro 1871 durch Dingl. Journ. CC p. 160; Deutsche Industriezeit. 1871 p. 125; Polyt. Notizbl. 1871 p. 251.

nissmässig theuer und fanden die Gebr. Jacobsen, auch mit veranlasst durch die nunmehr zu Tage tretende Concurrenz, später noch andere, billigere Klebmittel auf, so dass noch etwa 2 weitere Millionen Hülsen mit den in ihrem Laboratorium bereiteten Klebmitteln verfertigt und an die Erbwurstfabrik abgeliefert wurden. Es wurden dazu im Ganzen gegen 5000 Pfd. flüssiges Klebmaterial verarbeitet; die Zahl der von dem Cartonnagefabrikanten Michaelis beschäftigten Arbeiter, welche das Kleben und Binden der Hülsen besorgten, stieg zeitweise bis auf 150. Die verschiedenen Klebmittel werden für verschiedene Zwecke ihren Werth behalten, da, wenn auch alle den Zweck erfüllen, zu dem sie ursprünglich bestimmt waren, die Wahl des Klebstoffes doch nicht gleichgiltig ist, wenn es gilt, grössere Flächen von Pergamentpapier mit Pergamentpapier, mit Pappe oder mit Leinwand zusammenzukleben. Pergamentpapier in mehreren Lagen übereinander geklebt, giebt ein dem Pergament täuschend ähnliches, äusserst festes Material, was z. B. für Buchbinder von Werth sein wird; Pergamentpapier auf Leinwand geklebt giebt eine wasserdichte Papierleinwand, welche als Verpackungsmaterial ausgedehnte Anwendung zu finden verspricht.

Ueber japanesisches Papier<sup>1)</sup> sind weitere Mittheilungen<sup>2)</sup> gemacht worden.

Ferd. Springmühl<sup>3)</sup> beschreibt die Resultate seiner Versuche über das Färben des Papiers (und Leders) mit Anilinalacken.

H. Vohl<sup>4)</sup> fand Arsen in den in neuerer Zeit vorkommenden hell und dunkel rosarothgefärbten Briefpapiersorten (die mit arsenreichen Fuchsinfarbenrückständen gefärbt sind).

Auf den Arsengehalt rother Tapeten macht W. Hallwachs<sup>5)</sup> (in Darmstadt) aufmerksam. Es sind dies nach den bis jetzt gewonnenen Erfahrungen besonders jene leuchtenden dunkelrothen, wol auch als pompejanischroth bezeichneten Farben, welche neuerdings sehr viel zur Verwendung kommen, da dieselben einen effectvoll wirkenden Grund für Statuetten, sowie andere, vorzugsweise für vergoldete Ausschmückungsgegenstände der Zimmer, abgeben. Der Gehalt der von dem Verf. untersuchten Proben derartiger Tapeten an Arsen war ein ganz enormer. Ein angezündetes Stückchen der Tapete verbrannte mit der fahlen, bläulichen Flamme des Arsens, unter Ausstossung heftig nach Knoblauch riechender Dämpfe. Wurde das brennende Stück unter ein Uhrglas gehalten, so beschlug sich dieses sofort reichlich mit arseniger Säure. Die Tapete war nicht satinirt, so dass sie schon bei schwachem Reiben viel Farbe abgab; nach dem Abwaschen der

1) Jahresbericht 1870 p. 668.

2) Monit. scientif. 1871 p. 816; Leipziger Blätter für Gewerbe etc. 1871 p. 352.

3) Ferd. Springmühl, Grothe's Musterzeit. 1871 Nr. 41; Dingl. Journ. CCII p. 382; Chem. Centr. 1871 p. 742.

4) H. Vohl. Dingl. Journ. CC p. 498; Polyt. Notizbl. 1871 p. 272; Chem. Centralbl. 1871 p. 488; Deutsche Industriezeit. 1871 p. 298.

5) W. Hallwachs, Hess. Gewerbebl. 1871 p. 169; Polyt. Centralbl. 1871 p. 922; Polyt. Notizbl. 1871 p. 217; Deutsche Industriezeit. 1871 p. 337.

gefärbten Fingerspitze mit erwärmter reiner Salzsäure liess sich in der erhaltenen Flüssigkeit Arsen deutlich nachweisen. Ein kleines Schnitzelchen der Tapete mit reiner Salzsäure erhitzt, ergab eine rothe Lösung, in welcher ein blankes Kupferplättchen sofort mit einem grauen Metallbeschlag überzogen wurde. Verf. ist mit der quantitativen Bestimmung des Arsens in der fraglichen Farbe, wie mit der Untersuchung anderer rothgefärbter Tapeten und Papiere beschäftigt, deren Resultate er demnächst mittheilen wird, und bemerkt noch, dass es ihm in einem Fall gelang, auch in dem rothen Umschlag von Cichorien Arsen nachzuweisen.

---

## VII. Gruppe.

# Gerberei, Firniss und Kitt, Kautschuk und Guttapercha, Holzconservation.

### Gerberei.

Die vor zwei Jahren schon <sup>1)</sup> besprochene Abhandlung von A. Müntz über die Zusammensetzung der Haut und die Veränderung derselben beim Gerben, die neben manchen wichtigen Beobachtungen viel Unrichtiges enthält, ist nun in den *Annales de chimie* <sup>2)</sup> in extenso erschienen.

J. Simonin <sup>3)</sup> und Virlet d'Août <sup>4)</sup> schildern Methoden der beschleunigten Gerbung, wie sie bei nordamerikanischen Indianerstämmen und den Mexikanern üblich sind.

Ueber die Bestimmung der Gerbstoffmenge der Eichenrinde giebt C. Neubauer <sup>5)</sup> seine Meinung kund. Nach seiner Ansicht sei die von ihm etwas modificirte Methode von Löwenthal, welche darauf beruht, dass Gerbstoff bei gleichzeitiger Anwesenheit von Indigo durch übermangansaures Kali derart zerstört wird, dass mit dem letzten Verschwinden der blauen Farbe auch die letzte Spur des vorhandenen Gerbstoffes zersetzt ist, die geeigneteste. Er stellt die dazu nöthigen Flüssigkeiten folgendermaassen her: 1) Indigocarminlösung. Je 80 Grm. reiner Indigocarmin wird durch Schütteln mit kaltem destillirten Wasser zu einem Liter gelöst und in Medicinflaschen von 240 Grm. Inhalt gefüllt, welche nach sorgfältigem Verschlusse etwa eine Stunde lang im Wasserbade auf 70° C. erhitzt werden. So präparirt ist die Lösung haltbar. 2) Tanninlösung. Chemisch reines Tannin wird bei 100° getrocknet und davon 2 Grm. zum Liter gelöst. Von der Reinheit desselben überzeugt man sich nach der Methode zur Bestimmung

1) Jahresbericht 1869 p. 654.

2) A. Müntz, Ann. de chimie (4) XX 1870 Juillet p. 309—341.

3) J. Simonin, Chemic. News 1871 Vol. XXIII Nr. 591 p. 142.

4) Virlet d'Août, Chemic. News 1871 Vol. XXIII Nr. 591 p. 142.

5) C. Neubauer, Zeitschrift für analyt. Chemie 1871 p. 1.

des Gerbstoffes von Hammer<sup>1)</sup>. 3) Chamäleonlösung. Dieselbe muss eine solche Concentration besitzen, dass 20 Kubikcentim. der Indigolösung etwa 12—14 Kubikcentim. bedürfen und zur Zerstörung des Tannins in 10 Kubikcentim. der 0,2 Proc. enthaltenden Lösung 9—10 Kubikcentim. erforderlich sind, mithin 1 Kubikcentim. Chamäleon 0,0020—0,0022 Tannin anzeigt. Eine solche Lösung erhält man durch Auflösen von 10 Grm. reinem, krystallisirtem, trockenem übermangansäuren Kali in 6 Liter Wasser. 4) Zehntel-Normal-Oxalsäurelösung, welche, im Falle kein genügend reines Tannin zur Hand ist, zur Titerstellung der Chamäleonlösung dient. Ausserdem wird reine Thierkohle, die Verf. mit Salzsäure vollkommen ausgezogen und mit Wasser bis zum Verschwinden der Chlorreaktion ausgewaschen hat, und verdünnte reine Schwefelsäure gebraucht. Soll eine Eichenrinde untersucht werden, so wird aus 20 Grm. Rindenpulver 1 Liter Auszug hergestellt, davon 10—20 Kubikcent. mit 750 Kubikcent. Wasser verdünnt, 20 Kubikcentim. Indigolösung und 10 Kubikcentim. Schwefelsäure zugesetzt und nun mit der Chamäleonlösung bis zum Verschwinden der blauen Farbe und Eintreten eines rein goldgelben Farbtones titirt. Da indess in der Eichenrinde ausser dem Gerbstoffe auch noch andere Stoffe vorkommen, welche auf Chamäleon wirken, so hat der Verf. den Einfluss derselben specieller studirt. Zuvörderst ergibt sich aus den Untersuchungen von Cech, dass verdünnte Lösungen, welche 0,5—1 Proc. Essigsäure, Citronensäure, Weinsäure, Aepfelsäure, Zucker, Dextrin, Gummi, Fette, Caffein, Harnstoff u. s. w. enthalten, von Chamäleon gar nicht, in concentrirtem Zustande aber erst nach längerer Einwirkung oxydirt werden. Deshalb braucht man den Rindenauszug nur gehörig zu verdünnen. Was dagegen die Pektinsäure betrifft, deren Gegenwart Löwe in dem Eichenrindenauszuge nachgewiesen hat, so wirkt dieselbe allerdings auf Chamäleon. Ihr störender Einfluss lässt sich aber durch den Umstand beseitigen, dass durch reine Thierkohle die Gerbsäure vollständig aus den Eichenrindenauszügen entfernt wird, die Pektinsäure dagegen nicht. Man wird daher den Gehalt der Gerbsäure finden, wenn man einen Theil des Auszugs direct titirt, einen anderen zuerst mit Thierkohle behandelt und dann titirt, wo dann schliesslich die Differenz beider Resultate den Gerbsäuregehalt angibt. Eine Prüfung dieser Methode lieferte den Beweis, dass auch bei sehr verschiedenen Mengen von Gerbstoff ganz gut übereinstimmende Resultate erhalten werden. Dagegen passt die Löwenthal'sche Methode in der von dem Verf. modificirten Weise weniger gut oder gar nicht für alle jene Gerbmaterien, die neben dem Gerbstoffe auch *Gallussäure* enthalten, da letztere ebenfalls durch Chamäleon oxydirt und auch durch Kohle der wässrigen Lösung in ganz erheblicher Menge entzogen wird. Die von R. Wagner<sup>2)</sup> vorgeschlagene Methode der Gerbstoffbestimmung, auf die Schwerlöslichkeit des gerbsäuren Cinchonins in Wasser sich gründend, die von kompetenter Seite als die beste und zuverlässigste Methode der Ermittlung des Gerbstoffgehaltes einiger Gerbmaterien bezeichnet wird, ist nach Neu-

1) Jahresbericht 1860 p. 529.

2) Jahresbericht 1867 p. 663.

bauer nicht brauchbar. (Wir theilen ganz die Ansicht von W. Crookes<sup>1)</sup>, dass Neubauer's Methode, die vielleicht in den Händen eines geübten Analytikers brauchbare Resultate geben mag, für technische Zwecke durchaus unanwendbar sei! Die Red.)

Priestman<sup>2)</sup> (in Preston-Brook, Cheshire) construirte eine Maschine zum Zurichten von Leder, die im Principe darin besteht, dass auf dem Umfang einer rotirenden Trommel zwei Reihen von Messern schräg so befestigt werden, dass die zugeführte Haut nach und nach auf der ganzen Breite der streichenden Wirkung der Messer ausgesetzt wird.

#### *Literatur.*

- 1) Günther, Beiträge zur Kenntniss der in Sumach, in den Myrobalanen und in den Dividivi vorkommenden Gerbsäure. Dorpat 1871.
- 2) Th. Hartig, Ueber den Gerbstoff der Eiche. Für Lederfabrikanten, Waldbesitzer und Pflanzenphysiologen. Stuttgart 1869. J. C. Cotta.
- 3) Th. Schmieden, Ueber die Bedeutung der Gerbstoffe im Pflanzenreiche 1870 (im Auszuge im Jahrbuch der Erfindungen von H. Hirzel und H. Gretschel 1870 VII p. 299).

#### **Leim.**

Ueber die Leimgallerte<sup>3)</sup> liegen fernere Mittheilungen<sup>4)</sup> vor. Aus denselben geht hervor, dass die Leimgallerte von Wilh. Stalling in Pieschen bei Dresden sich zur Leimung des Papiers als sehr vortheilhaft erwiesen habe. Es hat sich dabei als zweckmässig herausgestellt, die Lösungen von vegetabilischem Leim und Leimgallerte nicht erst im Holländer, sondern schon durch vorheriges Zusammenkochen zu vermischen. Diese neue Leimmethode stellt sich, gegenüber der mit Harzleim, um ca. die Hälfte billiger, und dabei gewinnt das Papier nicht allein in jeder Hinsicht, sondern es tritt auch eine wesentliche Ersparniss bei der Stoffzusammensetzung hinzu. Man löse in einem kupfernen Kessel mit doppeltem Boden, also durch indirecten Dampf, in 200 bis 240 Pfd. kochendem Wasser 45 bis 50 Pfd. beste Soda auf und schütte behutsam unter Rühren 300 Pfd. gestossenes, resp. gemahlenes Harz in diese kochende Lauge. Man koche diese Mischung, nachdem das Aufschäumen vorüber ist, ruhig so lange fort, bis eine voll-

1) Chemic. News 1871 Vol. XXIV Nr. 630 p. 300.

2) Priestman, Mechanic's Magazine 1870 Dec. p. 423; Dingl. Journ. CC p. 181.

3) Jahresbericht 1869 p. 657; 1870 p. 671.

4) Deutsche Industriezeit. 1871 p. 75; Polyt. Centr. 1871 p. 662.

ständige Lösung des Harzes, resp. Verseifung desselben eingetreten ist. Eine Zeit von  $3\frac{1}{2}$  bis 4 Stunden ist dazu genügend und es ist Sache des Fabrikanten, den richtigen Zeitpunkt an der kurz abtropfenden, klaren und im heissen Wasser leicht und vollständig sich lösenden Harzmasse zu beurtheilen. Diese fertige dicke Harzmasse löse man nun nach Belieben, bez. nach der Grösse der vorhandenen Gefässe, in kochendem Wasser im Verhältniss von 1 Pfund Harz zu 30 bis 40 Pfd. Wasser während einiger Minuten Kochen gut auf. Jetzt ist nun der geeignete Zeitpunkt, um die Leimgallerte, die man vorher in kochendem Wasser (100 Pfd. Leimgallerte in ca. 300 bis 400 Pfd. kochendem Wasser) gelöst hat, der Harznatronlösung unter Rühren beizufügen; hierbei ist es jedoch unbedingt nothwendig, dass diese beiden Lösungen mindestens ca. 5 bis 10 Minuten zusammen gehörig kochen. Der Leim ist nun, nachdem man denselben in ein anderes Fass durch Sieb und Filz hineingegossen hat und keine Stärke verwenden will, zum Gebrauch fertig. Am geeignetsten ist es, wenn der Koch- und Lösungsprocess etwas erhöht auf einem Podest etc. stattfindet, um die Leimlösung bequem in die unten auf dem Fussboden zur Aufnahme des fertigen Leimes befindlichen Fässer durch Sieb und Filz zu befördern. Die Zutheilung von Stärke geschieht wie üblich und am besten so, dass der in dem untern Fasse befindliche gemischte fertige Leim nochmals durch ein directes Dampfrohr zum Kochen gebracht und die in lauem Wasser angerührte Stärke dann durch ein feines Sieb der kochenden Leimlösung schnell beigefügt wird, worauf eine sofortige Wegnahme des Dampfes stattzufinden hat. Der sich bildende Schaum wird möglichst entfernt. Die Mengenverhältnisse von vegetabilischem und animalischem Leim pro Kanne oder Eimer werden am geeignetsten so genommen, dass auf den Eimer (40 Pfd. Wasserinhalt) 1 bis  $1\frac{1}{2}$  Pfund Harzleim und 1 Pfund Leimgallerte oder auch gleiche Theile genommen werden. Stärke wird nach Belieben zugesetzt, pro Eimer  $\frac{1}{2}$  bis 1 Pfd. oder auf den Eimer 1 Pfd. Harzleim und 2 Pfd. Leimgallerte und keine Stärke. Die Zutheilung dieses Leimes, wie der schwefelsauren Thonerde zum Stoff, findet in der üblichen Weise statt und ist es (je nach Umständen) vortheilhaft, auf das Pfund trocken gedachten Leim  $1\frac{1}{4}$  bis  $1\frac{1}{2}$  Pfund schwefelsaure Thonerde zu rechnen (welche die neue chemische Fabrik „Morgenstern“ bei Freiberg in vorzüglicher Qualität zu mässigem Preis liefert).

H. Fleck <sup>1)</sup> publicirte eine Arbeit über die Schnelltrocknung des Leimes. Es ist eine in der Chemie längst bekannte Thatsache, dass gewisse Salze, und auch absoluter Alkohol, den Leim aus seiner Auflösung abscheiden. Diese Ausscheidung des Leimes beruht aber nicht auf einem Unlöslichwerden desselben in Wasser, sondern auf einer einfachen Wasserentziehung. In dieser Weise entwässernd wirken schwefelsaures Ammoniak, Bittersalz, unterschwefligsaures Natron, Glaubersalz, Zink-, Eisen-, Kupfer-

1) H. Fleck, Dingl. Journ. CCI p. 365; Polyt. Centralbl. 1871 p. 614 und 1436; Deutsche Industriezeit. 1871 p. 384; Polyt. Notizbl. 1871 p. 297; Chemic. News 1871 Nr. 620 p. 181.

Manganvitriol und Alkohol, dagegen nicht Kochsalz (überhaupt alle Chloride), Salpeter und salpetersaure Salze im Allgemeinen, Potasche, Soda, Salmiakgeist, Aetzalkalien, Säuren, organische Salze. Hierauf hat nun der Verf. ein Verfahren zur Schnelltrocknung des Leimes gegründet und bemerkt dabei u. A. Folgendes. Schmilzt man etwas Leimgallerte in einem Gefäss über Dampf oder warmem Wasser und giesst in die geschmolzene Gallerte unter stetem Umrühren mit einem Stäbchen eine Lösung von schwefelsaurem Ammoniak oder unterschwefligsaurem Natron in möglichst wenig Wasser, so gerinnt der Leim sofort, sobald eine genügende Menge Salzlösung zugeführt ist, zu einer elastischen, in der Kälte gummiartigen Masse, welche in dieser geronnenen, d. h. wasserarmen Form nicht mehr fault. Legt man diese ausgesalzene Gallerte in reines Wasser, so quillt sie nach einigen Stunden wieder auf, ohne an Bindekraft irgend welche Einbusse erfahren zu haben. Schmilzt man die ausgesalzene Masse, welche noch ungefähr 18 Proc. Feuchtigkeit enthält, mit frischer Leimgallerte von 80 bis 90 Proc. Wassergehalt zusammen, so erhält man eine schwer faulende, leicht lösliche, halbweiche Leimsorte, derjenigen gleich, welche von der Fabrik von H. Stalling<sup>1)</sup> (in Pieschen bei Dresden) als Tuchmacherleim fabricirt und verkauft wird und in welcher neben 2,5 Proc. schwefelsaurem Ammoniak noch 53,5 Proc. Wasser enthalten sind. Das salzhaltige Wasser, aus welchem der geronnene Leim genommen wurde, liefert, wenn es verdampft, das Salz, welches man vorher gelöst hatte, in unveränderter Form. War der Leim oder die Leimgallerte durch Auskochen von Leimgut über freiem Feuer dargestellt worden, so dass sich, wie es gewöhnlich geschieht, ein Theil des Leimes zersetzt und in Leimzucker verwandelt hatte, so geht dieser Leimzucker, der die Bindekraft des Leimes beeinträchtigt, in das Salzwasser. Daher kommt es, dass der Leim durch das Aussalzen an Bindekraft nicht nur nichts verliert, sondern sogar gewinnt.

In anderer Weise lässt sich das Verfahren nach dem Verf. folgendermassen ausführen. Den Boden eines wasserdichten Holzkastens (Eisengefässe sind zu vermeiden) mit niedrigen Wandungen bestreut man mit einer etwa 10 Millim. hohen Schicht von schwefelsaurem Ammoniak oder Bittersalz oder unterschwefligsaurem Natron oder gestossenem Glaubersalz, breitet darüber ein etwas feuchtes Leinentuch und legt auf letzteres Leimgallertetafeln, wie man sie auf die Horden legt, überdeckt diese wieder mit feuchter Leinwand und streut darauf wieder eine Schicht desselben Salzes, das man auf den Boden des Kastens gestreut hat. Nachdem in dieser Weise vorbereitet der Inhalt des Kastens einige Stunden sich selbst überlassen ist, tropft, wenn man ihn etwas schief stellt und an der tiefer liegenden Stelle eine kleine Oeffnung in dem Boden oder an der Wand angebracht hat, aus letzterer eine ganz concentrirte Salzauflösung aus. Nach Verlauf von 12 bis 18 Stunden hört dieses Abtropfen auf. Man entfernt hierauf die obere Leinwanddecke sammt darauf liegenden Salzresten und findet nun die Leimtafeln soweit entwässert, dass sie in der Sonnenwärme, ohne zu schmelzen oder zu faulen,

1) Jahresbericht 1869 p. 657; 1870 p. 671.



vollends schnell trocken werden und im Winter auf luftigen Böden ebenso schnell die letzte Feuchtigkeit verlieren. In dieser Erscheinung liegt die Möglichkeit der ganzjährigen Leimfabrikation ohne Anwendung von Trocknräumen oder Vacuumpfannen. Verfolgt man diese Versuche quantitativ, so ergeben sich folgende Zahlenwerthe: Der ursprüngliche Wassergehalt der Leimgallerte variirt, je nachdem derselbe bei ihrer Darstellung mehr oder weniger verdampft wurde, zwischen 72 bis 93 Proc. Der lufttrockene Leim enthält 12 bis 15 Proc. Wasser, welche er erst bei 100° C. getrocknet völlig verliert. Es sind also durch das Trocknen der Leimgallerte 60 bis 80 Proc. Wasser zu entfernen, um festen, harten Leim zu erhalten. Die Leimgallerte schmilzt je nach ihrem Wassergehalt bei 25 bis 31° C.; längere Zeit bei 22 bis 25° C. erhalten, fängt sie an zu faulen. Bei 0° gefriert sie und verliert an Bindekraft. Enthält die Leimgallerte nur noch 25 Proc. Wasser, so ist sie gummiartig, elastisch, fault nicht mehr, schmilzt erst bei 94 bis 100° C. und kann demnach ohne Gefahr in der Sonnenwärme getrocknet werden; sie gefriert erst bei — 4° C., verliert aber beim Gefrieren nicht mehr an Bindekraft. Durch das Aussalzen wird aber der Wassergehalt der Leimgallerte auf 25 bis 30 Proc. herabgebracht. Beim Aussalzen in der Wärme, wie bei dem ersten Versuche beschrieben, enthält der Leim nur noch 18 Proc. Wasser. Die Salzlösungen können durch Verdampfen des aus dem Leime aufgenommenen Wassers wieder fest gemacht und das gewonnene Salz kann von neuem zum Aussalzen verwendet werden.

Das Verfahren hat den Mangel, dass der Leim durch das Aussalzen an Durchsichtigkeit verliert und ungefähr 3 bis 6 Proc. der Salze in sich aufnimmt. Das darin enthaltene Salz wird also als Leim mit verkauft und bezahlt. Wenn nun auch die Bindekraft des Leimes durch diesen Salzgehalt, wie zahlreiche Versuche gelehrt, nicht im Mindesten leidet, so muss doch das Publikum an diesen trüben Leim, für welchen der Verf. den Namen Kernleim vorschlägt, erst gewöhnt werden, was kaum schwer halten würde, da der russische Leim auch trübe und doch beliebt ist. Für die Fabrikation der weissen Gelatine hat sich das Aussalzen, sowie die Entwässerung mit Alkohol, den man durch Destillation immer wieder gewinnen könnte, nachdem man Gelatinetafeln vorher darin trocknete, nicht bewährt, weil das Produkt trübe erscheint. Doch wird die durch Alkohol entwässerte Gelatine klar und durchsichtig, wenn man sie in einen auf 62° C. geheizten Raum bringt und trocknet. Die Vortheile des Verfahrens sind dagegen folgende. Das Aussalzen des Leimes macht den Fabrikanten von dem Klima unabhängig und gestattet ihm, das ganze Jahr hindurch zu arbeiten. Das Salz, welches zum Aussalzen diente, wird bei rationeller Arbeit fast vollständig wieder erhalten. Das Salz, welches im Leim bleibt, wird als solcher sehr gut bezahlt, ohne die Bindekraft zu gefährden. Der Leim wird durch das Aussalzen von allen den löslichen Stoffen befreit, welche seine Bindekraft schädigen. Dünne Leimbrühen, welche nicht mehr fest werden, aber noch viel Leim enthalten, werden durch Einschütten eines der genannten Salze entleimt, d. h. der gelöste Leim scheidet sich aus und kann zur Fabrikation wieder Verwendung finden, indem man ihn einfach in Wasser aufquillt. Die Calculation muss hier lehren, bis

zu welchem Grad der Verdünnung der Leimbrühen der gewonnene Leim noch die Verdampfungskosten der erhaltenen Salzlösung deckt. Hieraus ergibt sich, ob das Aussalzen dünner Leimbrühen eine Ersparniss in der Fabrikation bedingt. Die Nähe der Leimfabriken wird durch das Verfahren des Aussalzens für die Anwohner weniger unangenehm bemerkbar. Welches von den Salzen angewendet werden soll, wird durch die örtlichen Verhältnisse der Fabrik bedingt. Jedes dieser Salze wirkt fast gleich, am langsamsten das Bittersalz, aber der Leim hält davon auch weniger zurück und wird etwas durchsichtiger. Die Vitriole bleiben von der Verwendung ausgeschlossen.

Ueber die Löslichkeit des Leims in Glycerin hat John Maisch<sup>1)</sup> Versuche angestellt und folgende Resultate erhalten: Der Leim ist bei gewöhnlicher Temperatur in einer grossen Menge Glycerin löslich; er wird von Glycerin durchdrungen, langsam bei gewöhnlicher, schneller bei erhöhter Temperatur. In Folge von Wasserabsorption schwillt er auf, bleibt scheinend unverändert und zwar selbst, wenn ihm das Glycerin Wasser entzieht, indem es an des letzteren Stelle tritt, wodurch einem Einschrumpfen des Leims vorgebeugt wird. Bei fortgesetzter Digestion löst er sich vollständig in Glycerin und bildet damit beim Erkalten eine Gallerte. Die Auflösung wird durch vorausgehende Maceration in Glycerin oder durch höhere Temperatur beschleunigt. War er vorher von Wasser durchdrungen, so löst er sich in heissem Glycerin etwa eben so leicht auf, wie in heissem Wasser. Der Verf. hält die Auffindung dieses Verhaltens für wichtig, da man auf diese Weise eine Leimlösung herstellen kann, welche wegen der bekannten antiseptischen Eigenschaft des Glycerins haltbar ist, und eine solche Lösung dürfte sich namentlich da als werthvoll erweisen, wo häufig Gerbmaterien zu prüfen sind.

Ein vegetabilischer Leim von grosser Bindekraft ist von A. Selle<sup>2)</sup> ermittelt worden. Wenn es auch an Kitten und Leimen verschiedener Art nicht fehlt, so ist doch in dem Verhalten derselben im Vergleich zu einander ein grosser Unterschied. So steht es auch mit dem vorliegenden Kitt, welcher eine grosse Klebkraft hat und nicht alkalisch, kaum sauer ist. Er hat eine halb- oder dickflüssige Consistenz, ist dabei farblos und durchsichtig und kann als Kitt oder Leim für Holz, Pappe, Porcellan, Glas, Marmor, Alabaster, Stein in allen den Fällen benutzt werden, wenn die Kittstelle weder anhaltend dem Wasser, noch einer starken Hitze ausgesetzt wird. Der in Rede stehende Leim ist ein Gemisch von salpetersaurem Kalk, Wasser und gepulvertem arabischen Gummi, ungefähr in einem Verhältniss von 2, 25 und 20, bewerkstelligt durch Zusammenreiben in einem Mörser. Bei Anwendung des Leimes werden die Bruchflächen einfach damit bestrichen und durch Umwickeln von Bindfaden oder Umkleben und Bekleben mit Pa-

1) J. Maisch, Buchner's Repertor. XX p. 232; Dingl. Journ. CCII p. 276; Polyt. Centralbl. 1871 p. 1191; Polyt. Notizbl. 1871 p. 222; Bayer. Industrie- u. Gewerbebl. 1871 p. 178; Deutsche Industriezeit. 1871 p. 378; Chem. Centralbl. 1871 p. 345.

2) A. Selle, Hager's pharm. Centralhalle 1871 p. 206; Polyt. Notizbl. 1871 p. 204.

pierstreifen aneinander gedrückt. Je nach der Temperatur ist die Austrocknung in 1 bis 4 Tagen erfolgt.

### *Literatur.*

- 1) C. Hagen, Die Leimfabrikation. Praktische Anleitung zur leichten Herstellung aller Arten von Leim aus thierischen Substanzen, besonders aus Haut- und Knochenabgängen etc. Mit 17 Abbildungen. Berlin 1871. S. Mode's Verlag.

Auf 56 Seiten und für den Preis von 18 Silbergroschen giebt der Verf. eine Schilderung der Leimbereitung, die, was den chemischen Theil betrifft, von unrichtigen Angaben nicht frei ist (so wird u. A. die zum Reinigen der Leimflüssigkeit dienende schweflige Säure consequent „schwefelsaures Gas“ genannt).

### **Firniss und Aehnliches.**

Das Kochen von Leinöl für die Firnissfabrikation führt C. W. Vincent<sup>1)</sup> (in London) seit einer Reihe von Jahren mit grossem Vortheil mittelst Dampf aus. Der hierbei angewendete Kessel ist am besten von Kupfer, mit kreisförmigem Querschnitt; seine Tiefe ist etwa dem Durchmesser gleich und der Boden abgerundet. Auf seine halbe Höhe ist der Kessel mit einem eisernen Mantel umgeben; in den Zwischenraum zwischen beiden wird Dampf eingelassen. Der Kessel, sowie der Mantel müssen einen Dampfdruck von 40 Pfd. pro Quadratzoll aushalten können. Die obere Mündung des Kessels ist durch einen aufgenieteten Dom verschlossen, der mit einem Mannloch versehen ist. Durch eine Stopfbüchse in der Mitte des Domes sind zwei verticale concentrische Wellen hindurchgeführt, von denen die eine natürlich hohl ist. Beide erhalten durch Betrieb von aussen drehende Bewegung und zwar jede in anderer Richtung. Sie tragen an dem im Kessel befindlichen Theile Rührschaufeln, welche somit ein sehr vollständiges Durcheinandermischen der im Kessel enthaltenen Masse bewirken. Auf der einen Seite des Domes befindet sich eine Erhöhung, von welcher ein dreizölliges Rohr nach der Feuerung des Dampfkessels führt. Beim Betrieb ist sorgfältig auf vollständige Dichtheit aller Fugen zu sehen. Auf diese Weise wird der Uebelstand vermieden, welcher das Sieden von Leinöl bei der gewöhnlichen Einrichtung so gefährlich und unangenehm für die Nachbarschaft macht, nämlich der, dass übelriechende, leichtentzündliche Dämpfe unverbrannt in die Atmosphäre entweichen. In den untern Theil des Kessels wird durch den Dampfmantel hindurch ein Rohr eingeführt, durch welches gepresste Luft eintritt.

Der Betrieb des Apparats ist nun folgender. Das auf einmal zu verarbeitende Leinöl (Vincent verwendet gewöhnlich 40 Ctr.) wird zuerst in einen grossen Behälter gebracht, wo man es absetzen lässt. Die Einrichtung

1) C. W. Vincent, Chemic. News 1871 Nr. 596 p. 197; 597 p. 207; Monit. scientif. 1871 p. 804; Dingl. Journ. CCI p. 65; Polyt. Centralbl. 1871 p. 924; Chem. Centralbl. 1871 n. 719; Deutsche Industriezeit. 1871 p. 235.

wird hierbei in der Art getroffen, dass, sobald die auf einmal zu verarbeitende Oelmenge aus dem Behälter in den Siedekessel abgelassen ist, ersterer sofort wieder gefüllt wird, so dass also dem Oele möglichst lange Zeit zum Abklären gelassen wird. Durch den Oelbehälter wird der gebrauchte Dampf aus dem Siedekessel mittelst eines eisernen Schlangenrohres von  $1\frac{1}{2}$  Zoll Durchmesser durchgeleitet; dieses Vorwärmen erspart einerseits Zeit beim Sieden und erleichtert anderseits das Absetzen der Unreinigkeiten. Ist das auf diese Weise auf circa  $35^{\circ}$  C. vorgewärmte Oel in den Siedekessel eingepumpt, so wird hier Dampf mit vollem Druck eingelassen und das Rührwerk in Gang gesetzt. Nachdem der Dampfdruck im Kessel auf 35 Pfd. pro Quadratzoll gestiegen ist, wird die Luft zugelassen. Sofort tritt ein starkes Schäumen und Sieden unter bedeutender Volumenvergrößerung ein und die vorher dunkelbraune Masse wird hellgelb. Wird ein dunkler Firniss gewünscht, so werden die Trockenmittel, wie Glätte etc., deren Wahl aber im Allgemeinen als Geschäftsgeheimniss angesehen wird, in Form von feinem Pulver mit Oel gemischt, durch einen mit Absperrhahn versehenen Trichter in dünnem Strahl in den Kessel gebracht, sobald das Oel durch seine ganze Masse gleichmässig erwärmt ist, was gewöhnlich  $\frac{1}{2}$  Stunde nach Erreichung des Dampfdruckes von 35 Pfd. pro Quadratzoll der Fall ist. Die Menge der Trockenmittel beträgt nur etwa  $\frac{3}{4}$  Pfd. pro Ctr. Oel, sodass auf gleichmässige Vertheilung derselben grosse Sorgfalt verwendet werden muss. Nach dem Einbringen der Trockenmittel braucht nur darauf geachtet zu werden, dass der Dampfdruck nicht unter 30 Pfd. sinkt, womöglich aber auf 35 Pfd. erhalten wird, und dass die Luftpumpe, welche die Luft in den Kessel treibt, sowie das Rührwerk fortwährend im Betrieb bleiben. Die zur Oxydation einer bestimmten Oelmenge nöthige Luftmenge hat Vincent nicht festgestellt; thatsächlich erfordern einige Oelsorten mehr Luft als andere; gewöhnlich treibt man so viel Luft ein, als das Oel aufnimmt, ohne zu spritzen und in das Abführrohr der Dämpfe mit überzutreten. Die abkühlende Wirkung, welche die Luft ausübt, ist weit geringer, als man erwarten sollte, zumal sich dieselbe auf ihrem Weg ansehnlich, gewöhnlich um ca. 11 bis  $16^{\circ}$  C., erwärmt. Nach etwa vierstündiger Behandlung kann das Oel in Behälter abgelassen werden, in denen es so lange bleibt, dass die Trockenmittel sich zum grössten Theil absetzen können. Das Ablassen aus dem Kessel erfolgt durch ein zweizölliges Rohr in der Mitte von dessen Boden. Eine etwaige Verstopfung der Oeffnung dieses Rohres lässt sich meist dadurch beseitigen, dass man dasselbe mit dem Luftrohre in Verbindung bringt; im Nothfall muss man die Verstopfung mittelst einer langen dünnen Stange vom Obertheil des Kessels aus entfernen. Nur bei solchen Gelegenheiten und während der wenigen Minuten, welche das Ablassen des heissen Oeles erfordert, entwickeln sich Dämpfe, welche die Nachbarschaft belästigen können. Vincent bemerkt, dass die Einwirkung der Luft allein ein Oel nicht trocknend mache; er habe Leinöl 3 Tage lang bei hoher Temperatur ununterbrochen unter Luftzutritt, aber ohne Trockenmittel gekocht und das so behandelte Oel habe genau dieselbe Zeit zum Trocknen gebraucht wie das rohe, aus dem es dargestellt war, dagegen sei seine Consistenz allerdings mehr die eines Firnisses als die eines Oeles gewesen. Eine andere Be-

merkung Vincent's, welche Beachtung verdient, ist die, dass nach langer Erfahrung für gekochtes Oel, das exportirt wird, namentlich wenn es unter einem Monat alt ist, ein Zusatz von rohem Oel — für eine dreimonatliche Reise z. B. etwa 1 Thl. auf 4 Thle. gekochtes — sehr zweckmässig ist, um unangenehme Veränderungen der Farbe und der Eigenschaften zu verhüten.

A. Kurbatow<sup>1)</sup> untersuchte den Weihrauch (Olibanum)<sup>2)</sup>. Wir verweisen auf die Abhandlung.

G. E. Marchisis und E. Stevens<sup>3)</sup> liessen sich ein Verfahren der Darstellung von Anstreichöel (für England) patentiren. Man löst den Theer oder den Theerasphalt in Naphta, erwärmt die Lösung mit Chlorkalk- oder Kochsalzlösung (? d. Red.) und wäscht sie dann mit Eisenvitriollösung. Mit geeigneten Farbstoffen versetzt, eigne sich dieses Oel zum Anstreichen von Substanzen und Flächen, welche dem Einflusse von schwefliger Säure und von Feuchtigkeit ausgesetzt seien.

J. J. Colemann<sup>4)</sup> empfiehlt ein Gemenge von Mineralöl mit Kautschuk als Schmiermaterial, ebenso auch ein Gemisch von 0,5—5 Proc. Kautschuk mit Paraffin.

Zur Prüfung von Schmierölen construirten Ingram und Stapfer<sup>5)</sup> (in Manchester) einen Apparat, welcher auf dem Grundsatz beruht, dass je weniger Wärme bei der gegenseitigen Reibung zweier eingeöhlten Flächen in einer gewissen Zeit entwickelt wird, desto werthvoller das betreffende Schmiermaterial ist. Die Einrichtung dieses Oelprobirers, dessen Anwendung sich in neuerer Zeit auch in Deutschland immer mehr verbreitet, ist folgende. Eine eiserne Spindel, welche an ihren Endpunkten in zwei gut passende Lager eingelassen ist, zeigt in der Mitte eine walzenförmige Verstärkung, welche eine  $2\frac{1}{2}$  Zoll lange Welle von  $2\frac{3}{4}$  Zoll Durchmesser bildet. Diese kleine Welle, der eigentlich wirkende Theil der Maschine, wird von einem aus zwei Theilen bestehenden Messinglager eingehüllt, in dessen Scheitelpunkt ein Thermometer eingelassen ist. Zwei Hebel, an deren Enden Gewichte von je 5 Pfd. angebracht sind, drücken von oben und unten die einem Mantel gleichenden Lager an die durch Riemen betriebene Welle, welche 1200 bis 2000malige Drehungen pro Minute macht; die Anzahl der Touren kann mittelst eines Zählwerkes genau gezählt werden. Man giebt nun mit einem Glasröhrchen (Pipette) 3 Tropfen des zu prüfenden Oeles auf die Welle, notirt die an dem Tourenzähler vorhandene Ziffer, den Stand des Thermometers, sowie, um die Geschwindigkeit, d. h. die Zahl der Drehungen pro Minute, controliren zu können, die Zeit des Beginnes des Experimentes

1) A. Kurbatow, Zeitschrift für Chemie 1871 Nr. 7; Chemic. News 1871 XXIV Nr. 607 p. 23.

2) Vergl. Stenhouse, Ann. der Chemie und Pharm. XXXV p. 206.

3) G. E. Marchisis und E. Stevens, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1871 p. 424.

4) J. J. Colemann, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1871 p. 812; Polyt. Centralbl. 1871 p. 1442.

5) Deutsche Industriezeit, 1871 p. 156.

und lässt nun die Maschine laufen. Am zweckmässigsten setzt man die Drehungen so lange fort, bis das Thermometer auf  $100^{\circ}$  C. gestiegen ist. Die Versuche sollen mit jedem Oel mindestens 3 Mal wiederholt werden, wonach das Durchschnittsresultat zu ziehen ist. Selbstverständlich müssen sämtliche Versuche bei demselben Temperaturgrad beginnen und endigen, wie auch im Gang der Maschine wenigstens annähernd die gleiche Geschwindigkeit eingehalten werden muss <sup>1)</sup>).

### Kautschuk und Guttapercha.

T. M. Blossom <sup>2)</sup> publicirt eine ausführliche Abhandlung über Kautschuk und Guttapercha.

Einen Kautschuk-Email für metallische Oberflächen will G. T. Chapman <sup>3)</sup> in folgender Weise herstellen. Guttapercha oder Kautschuk wird in Terpentinöl, Benzin oder Kautschuköl gelöst, der Lösung auf je 1 Pfd. Kautschuk  $1\frac{1}{2}$  Pfd. Schwefel und etwas gepulverter Feldspath, Gyps oder Bimstein zugesetzt, und die Mischung mit irgend einem mineralischen Farbstoff gefärbt. Der so erhaltene Brei wird nun auf das zu überziehende Metall gebracht, und dieses einer Temperatur von etwa  $120^{\circ}$  bis  $160^{\circ}$  C. ausgesetzt. Man soll so ein glänzendes, sehr politurfähiges Email erhalten.

Zum Färben von Kautschukgegenständen liess sich A. Ford <sup>4)</sup> (in Nottingham) das Eintauchen derselben in wässrige Anilinfarbenlösungen von circa  $65^{\circ}$  C. nach vorherigem mehrstündigem Einlegen in kaltes Wasser in England patentiren.

Schwämme und Bürsten aus Kautschuk <sup>5)</sup> werden jetzt auch von mehreren deutschen Firmen, u. A. Franz Clouth in Köln und R. Beinhauer in Hamburg, geliefert. Wie Wiederhold <sup>6)</sup> vermuthet, geschieht die Fabrikation auf die Weise, dass eine Lösung von Gummi in Schwefelkohlenstoff oder Chloroform und Benzin sehr rasch erhitzt wird, wodurch die letzten Reste des Lösungsmittels die schliesslich zäh gewordene Masse aufblähen und so die grosszellige Structur des Schwammes nachahmen. Die Kautschukschwämme sollen an Haltbarkeit die gewöhnlichen Badeschwämme weit übertreffen, sie riechen indessen für den Haushalt etwas zu stark; aus

1) Vergl. ferner die Versuche von Weber, Zeitschrift des Vereins deutscher Ingenieure 1871 XV p. 468; Dingl. Journ. CCI p. 370.

2) T. M. Blossom, Monit. scientif. 1871 p. 813, 886.

3) G. T. Chapman, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1871 p. 535; Dingl. Journ. CC p. 506; Polyt. Centralbl. 1871 p. 1189; Deutsche Industriezeit. 1871 p. 249.

4) A. Ford, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1871 p. 535; Dingl. Journ. CCII p. 180; Polyt. Notizbl. 1871 p. 208; Deutsche Industriezeit. 1871 p. 249.

5) Jahresbericht 1868 p. 706; 1869 p. 669.

6) Wiederhold, Bayer. Industrie- und Gewerbebl. 1871 p. 89; Deutsche Industriezeit. 1871 p. 178.

diesem Grunde wahrscheinlich empfiehlt man sie vorzugsweise statt Striegel und Kardätsche zum Waschen der Pferde, da sie die Haut nicht verletzen und keine Haare ausreissen sollen. Die Bürsten aus derselben Masse sind mit einem Griff aus Hartgummi versehen und dienen namentlich zum Reinigen feiner Gewebe, wie Sammet etc. Der Staub wird sehr gut und rasch von diesen Bürsten fortgenommen und es liegt auf der Hand, dass sie zarte Stoffe nicht so stark angreifen werden, als die gewöhnlichen Haarbürsten.

Als Surrogat für Kautschuk <sup>1)</sup> liess sich A. G. Day <sup>2)</sup> (in Seymour) in England eine Mischung von 7 Gewichtsthln. Baumwollsaamenöles, 7 Thln. Leinsamenöls, 4 Thln. Kohlentheers und 5 Thln. Schwefels patentiren, das 4 bis 5 Stunden auf etwa 160° C. erhitzt wird.

J. Syme <sup>3)</sup> berichtet über die Zerreiissungsfestigkeit verschiedener Kautschuksorten.

### Holzconservation.

Vor einigen Jahren liess sich Robbins in den Vereinigten Staaten ein Verfahren zur Imprägnirung von Holz patentiren, welches auf Durchdringung des letztern mit Theerdämpfen beruhte. Zur Ausbeutung dieses Verfahrens bildeten sich mehrere Gesellschaften, doch ist über die erzielten Erfolge nichts Näheres bekannt geworden. Auch in Wien wurden, wie J. v. Rosthorn <sup>4)</sup> mittheilte, seit Beginn des vorigen Jahres Versuche angestellt, welche sich anfangs auf die Durchführung der Robbins'schen Methode bezogen und bei welchen man letztere zu einem nach allen Richtungen vollkommen entsprechenden Resultat zu bringen trachtete. Diese Versuche boten in ihrem Verlauf so viel neue Erfahrungen und führten zu so vielen wesentlichen Abänderungen in der Manipulation und in der Einrichtung der Apparate, dass hieraus eine neue Methode entstand, welche von der Robbins'schen Erfindung nichts als zwei Hauptbedingungen beibehielt, die Anwendung von Destillationsprodukten und zwar in Dampfform. Es stellte sich evident heraus, 1. dass, ins solange es nicht etwa den Forschungen der Gelehrten gelingt, noch antiseptischere Materien zu finden, die Kreosot- oder Carbonsäure enthaltenden Produkte der trockenen Destillation als die wirksamsten Imprägnirungsmittel betrachtet werden müssen, und 2. dass die Imprägnirung mit derartigen Substanzen, um Aussicht auf vollständigen Erfolg zu haben, es erforderlich macht, diese Substanzen in Dampfform auf das Holz wirken zu lassen. Auf diese neue Methode erhielt Oberst Libert v. Paradis im vorigen Jahr in Oesterreich ein Privilegium. Ueber die Details dieses

1) Jahresbericht 1870 p. 685.

2) A. G. Day, Deutsche Industriezeit. 1871 p. 509.

3) J. Syme, Engineer 1871 May p. 301; Dingl. Journ. CCI p. 178; Deutsche Industriezeit. 1871 Nr. 25.

4) J. v. Rosthorn, Verhandl. des niederösterreich. Gewerbevereines 1871 Nr. 18 p. 247; 19 p. 257; Dingl. Journ. CCII p. 174; Chem. Centralbl. 1871 p. 378; Deutsche Industriezeit. 1871 p. 203.

Verfahrens wird noch nichts Näheres mitgetheilt. Was jedoch das technische Resultat betrifft, so bewies v. Rosthorn durch vorgelegte Muster die Vollständigkeit der Imprägnirung. Auch wurde dieselbe durch die fachmännische Commission der jüngsten Ausstellung zu Graz als solche anerkannt und dem Patentinhaber hierüber die Staatspreismedaille votirt. Es scheint das Paradis'sche Verfahren bestimmt, allen Anforderungen, die man überhaupt an Imprägnirung stellen darf, zu entsprechen und zwar aus folgenden Ursachen: Die Imprägnirung ist eine vollständige, was von keinem andern Verfahren, als jenem von Robbins, gesagt werden kann, das aber für unsere Länder viel zu theuer ist; zum Imprägniren wird jene Substanz verwendet, die sich als die beste von allen auf praktischem Weg bewiesen hat; diese Substanz ist nicht theuer und überall in gehörigem Quantum zu bekommen. Wird in Städten oder an Orten imprägnirt, die von Städten nicht allzufern sind, so dient der Theer der Gasbeleuchtung zu jenem Zweck; werden hingegen Apparate in abgelegenen Wäldern betrieben, wo Abfallholz von gar keinem oder nur sehr geringem Werth ist, so liefern die Stöcke, Aeste und Wipfel der gefällten Bäume, so wie die durch das Bezimmern und Verschneiden derselben entstehenden Abfälle ein vorzügliches Material zur Darstellung von Holztheer, welcher wegen seines starken Kreosotgehaltes dem Steinkohlentheer noch bei weitem vorzuziehen ist und auf sehr primitive und billige Weise gewonnen wird. Mit dem Imprägniren nach jener Methode ist ein theilweises oder auch vollständiges Trocknen der Hölzer, je nach Belieben des Operateurs, verbunden, wodurch dieselben von 10 bis 30 Proc. ihres Gewichtes verlieren; ein Umstand, der, was die Kosten der Verfrachtung an ihren Bestimmungsort betrifft, schwer in die Wagschale fällt. Weiter gestattet diese Methode, einem allgemein empfundenen Bedürfniss nach trockenen Tischler- und sonstigen Werkhölzern nachzukommen. Man hat nämlich bei ihr die verschiedensten Grade von Trocknung und Imprägnirung vollkommen in der Gewalt und vermag, während bei gewissen Gegenständen, z. B. Bahnschwellen, Piloten u. dergl. die stärkste Imprägnirung gewünscht wird und deren Trockenheit von viel geringerem Belang ist, bei Hölzern, die für Tischlerei und Wagenbau bestimmt sind, das Entgegengesetzte einzuleiten, so dass dieselben schwach imprägnirt, jedoch vollkommen trocken und zu augenblicklicher Verarbeitung geeignet aus grünem Holz binnen wenigen Tagen geliefert zu werden vermögen, wobei noch überdies solche Hölzer, anstatt durch die Schnelligkeit des Processes beschädigt zu werden, an Festigkeit bedeutend gewinnen. In verschiedenen Sorten von Tischlerhölzern, wie z. B. in Brettern von Rothbuche, entstehen dabei Färbungen der Oberflächen, in Folge deren sich dieselben dem Auge bei weitem gefälliger als unimprägnirte darstellen, so dass billige Holzgattungen, welche ihres ordinären Ansehens halber zu vielen Zwecken bisher nicht verwendet wurden, im imprägnirten Zustand auf Fußböden etc. verarbeitet, sich recht gefällig präsentiren. Ueberständige Hölzer oder solche, die bereits in verschiedenen Stadien der Zersetzung begriffen waren, und ebenso der Splint, gewinnen durch die Behandlung mit Theerdämpfen so ausserordentlich an Cohäsion und somit an Festigkeit, dass zwischen ihnen und vollkommen gesunden gar kein merklicher Unterschied



mehr obwaltet. Dadurch nun, dass weder Spint, noch die gesunden Theile mehr entfernt zu werden brauchen, werden sehr namhafte Holzmengen, die sonst verloren gingen, zur Verwendung geeignet gemacht. Schliesslich beweist die Erfahrung, dass, wenn Theeröle, somit auch Theerdämpfe zur Imprägnirung verwendet worden, Infusorien- und Pilzbildungen nie stattfinden, dass kein Insekt derartige Hölzer angreift und selbst die alles Holz zerstörende Bohrmuschel hierdurch fern gehalten wird, was der Methode einen besonderen Werth bei Hafenbauten giebt.

A. Müller<sup>1)</sup> empfiehlt Bariumphosphat zum Conserviren von Holz. Vor einem Jahre wurden von dem Verf. versuchsweise 12 cylinderförmige, ungefähr 10 Centimeter lange und 4 Centimeter im Durchmesser haltende Probehölzer von frischem, im Mai gefällttem Eichenholz behufs der Conservation desselben mit den Lösungen nachstehender Substanzen imprägnirt: Probeholz 1. mit Theer; 2. mit Gallotin (einer Mischung von leichten und schweren Theerölen mit 3 bis 4 Proc. Kreosot); 3. mit Chlorcacium; 4. mit Chlorbarium; 5. mit Natriumdiborat und folgend einer Lösung von Chlorbarium (vom Verf.); 6. Natriumphosphat (7procentige Lösung) und nach dem Trocknen Behandlung mit Chlorbarium (13 Proc.) — in erstere Lösung wurde das Holz 5, in letztere 7 Tage eingelegt (vom Verf.) —; 7. Eisenvitriol und Wasserglas (getrennte Lösungen, von Buchner); 8. Natronseife und Kupfervitriol (nach R. Wagner); 9. Seife und Chloraluminium (Jarry)<sup>2)</sup>; 10. Chlorzink; 11. Kupfervitriol; 12. Quecksilberchlorid (M. Kyan). Nach dem vollständigen Abtrocknen vergrub man die Hölzer nebst einem unpräparirten Stück in lockere, stets feuchte, nahe an einer Düngergrube gelegene Erde. Vor ungefähr einem Monate (Ende Juli) wurden die Hölzer heraus genommen, und es zeigten sich folgende Resultate: Bezüglich der Härte waren nach dem zurück behaltenen und gut aufbewahrten Muster nur die Probehölzer 6 und 8 fast vollständig unverändert geblieben; Nr. 2, 7, 9, 10, 11 und 12 waren noch ordentlich erhalten, während die Versuchsstücke 1 und 5 schon bedeutende Schimmelbildung zeigten. Die übrigen und hauptsächlich Nr. 4 konnten als wenig besser als das sich in voller Verwesung befindende, nicht imprägnirte Stück gelten. Die unlöslichen Thonerde- und Kupferoxydseifen, für deren Anwendung die Versuche des Verf.'s deutlich sprechen, sind schon früher vorgeschlagen worden. Ihre Wirkung beruht hauptsächlich darauf, dass sie das Holz vor dem Eintritt von Feuchtigkeit bewahren. Da man jedoch, um mit diesen Methoden genügende Resultate zu erlangen, ziemlich concentrirte Lösungen in Anwendung bringen muss, so glaubt der Verf. kaum, dass sie in der Praxis so leicht Anklang finden dürften. Mehr wäre vielleicht von der Methode, nach welcher Probeholz Nr. 6 imprägnirt worden war, zu hoffen, wenn sie im Grossen ebenso befriedigende Resultate liefert, wie es bei obigen Versuchen der Fall

1) A. Müller, Chem. Centralbl. 1871 p. 590; Hess. Gewerbebl. 1871 p. 391; Dingl. Journ. CCH p. 390; Polyt. Centralbl. 1871 p. 1319; Deutsche Industriezeit. 1871 p. 445.

2) Jahresbericht 1862 p. 656.

war. Ihre conservirende Wirkung beruht ohne Zweifel auf dem sich in der Holzfaser abscheidenden und dieselbe mineralisirenden phosphorsauren Baryt, ähnlich wie bei Anwendung von Schwefelcalcium und Eisenvitriol durch Bildung von Calciumsulfat und Schwefeleisen nach Payne's Vorschlag. Dem gleichzeitig auftretenden Chlornatrium, welches öfters zu diesem Zwecke für sich allein oder mit Chlormagnesium etc. Verwendung findet, ist indessen wahrscheinlich ebenfalls durch Veränderung der Proteinstoffe des Holzsaftes ein grosser Theil der erhaltenen Wirkung zuzuschreiben.

Ueber die schon so oft ventilirte Frage der Holzconservation, ob nämlich im Winter oder im Sommer geschlagenes Holz dauerhafter und technisch brauchbarer sei, wurde ein Gutachten des Forstdirector Burckhardt<sup>1)</sup> veröffentlicht, der als erste forstwirthschaftliche Autorität der Provinz Hannover bezeichnet wird. Dieses Gutachten lautet dahin, dass es zur definitiven Entscheidung der obigen Frage noch an ausreichenden Untersuchungen fehle. Im Winter sei zwar nach vorliegenden Untersuchungen der Saftgehalt des Holzes grösser als im Sommer, der Sommersaft geht aber, zum Theil wol deshalb, weil er während der Vegetationszeit sich in einem energischen Wandelungsprocess befindet, leichter in Fäulniss über und regt das von ihm durchdrungene Holz zur Zersetzung an. Deshalb könne man im Ganzen wol annehmen, dass bei gleicher Behandlung Winterholz dauerhafter sei als Sommerholz, besonders das Splintholz, während der Kern an sich saftleerer und somit dem Verderben weniger ausgesetzt ist. Offenbar verhalten sich aber die verschiedenen Holzarten in Bezug auf den Einfluss der Fällungszeit auf ihre Dauer nicht übereinstimmend. So ist Eichenholz dem sogenannten Stocken weit weniger ausgesetzt, als z. B. das Holz des Ahorn und der Esche, und der Kern des Eichenholzes kann sich bei der Sommerfällung ebenso gut wie bei der Winterfällung gesund erhalten, der Splint aber kann, wenn das Holz bei der Sommerfällung sogleich entrindet wird, besser als bei der Winterfällung austrocknen und demgemäss bei der Sommerfällung von grösserer Dauer sein. In manchen Gegenden ist übrigens die Sommerfällung sogar Regel. Im Ganzen dürfte anzunehmen sein, dass Sommerholz jeder Art, welches sofort nach dem Hiebe geschält wird, mindestens ebenso dauerhaft wie Winterholz ist, dass aber Holz, welches bald nach der Fällung verbraucht wurde, sich entschieden dauerhafter zeigt, wenn es von entrindetem Sommerholz her stammt.

Zur Beurtheilung des Einflusses der Fällungszeit auf die Nutzgüte des Holzes liegen nur spärliche Materialien vor. Es scheint festzustehen, dass Sommerholz leichter als Winterholz ist, was für manche technische Zwecke nicht unwichtig ist, dagegen ist das Sommerholz dem Aufreissen mehr ausgesetzt, wenn auch nicht in so erheblich höherem Grad, als man anzunehmen geneigt ist. Ferner vermuthet Nördlinger, dass Sommerholz, weil es vollständiger austrockne, elastischer als Winterholz sei. In Bezug auf die

1) Burckhardt, Mittheil. des Gewerbevereins für Hannover 1871 p. 181; Dingl. Journ. CCH p. 183; Polyt. Centralbl. 1871 p. 1358; Polyt. Notizbl. 1871 p. 300; Deutsche Industriezeit. 1871 p. 406.

Festigkeit macht man nach demselben zwischen Sommer- und Winterholz keinen Unterschied. Im Uebrigen hängt die Erhaltung der Nutzgüte des Holzes auch wol mit von der Art der Ausformung der Nutzholzstücke und von der grössern oder geringern Beschleunigung dieser Ausformung ab, besonders in Fällen, wo das Holz beim Safttrieb nicht geschält wird. Stämme, welche bald nach der Fällung zum Zweck ihrer technischen Verwendung in verhältnismässig kleine Theile zerlegt werden, kann man um so unbedenklicher auch in der Saftzeit hauen. In einigen Gegenden der Provinz Hannover werden Eichen auf dem Stamme geschält, stehen in dieser Gestalt bis zum nächsten Winter über (sie treiben inzwischen Laub) und werden dann erst gefällt. Dergleichen (abgewelktes) Eichen-Nutzholz ist dem Reissen wenig ausgesetzt und wird von Radmachern gerühmt und gern gekauft, obgleich es wegen grösserer Härte schwerer zu verarbeiten ist.

A. B. Tripler<sup>1)</sup> will Holz conserviren dadurch, dass er dasselbe in Bretter fügt, die Bretter mit Holzstiften vereinigt, sie vorher jedoch in eine Lösung von Holzkohle (?! D. Red.) in Theer taucht. Das so geformte Holzstück wird schliesslich in eine Mischung aus 80 Asphalt, 5 Schwefel, 5 Arsenik, 6 Theer und 5 Kohlenpulver getaucht.

Dauerhaftigkeit von Holz. In den Vereinigten Staaten wurden Versuche über die Widerstandsfähigkeit verschiedener Holzarten gegen atmosphärische Einflüsse in der Weise ausgeführt, dass 2 Fuss lange Stäbe von  $1\frac{1}{2}$  Zoll im Quadrat vertical in die Erde eingesteckt wurden, so dass sie  $1\frac{1}{2}$  Zoll herausragten. Die Resultate waren folgende:

Holzart	Beschaffenheit nach $2\frac{1}{2}$ Jahren	Beschaffenheit nach 5 Jahren
Steineiche	Sehr gut	Die meisten Proben leidlich, einige stark angegriffen
Canadische Steineiche	Sehr stark angegriffen	Sehr schlecht, verfault
Eichenholz aus Memel	Desgl.	Desgl.
„ aus Danzig	Desgl.	Ausserordentlich schlecht
Harter Mahagoni	Gut	Leidlich
Weicher „	Stark angegriffen	Ganz schlecht, völlig zerfault
Libanonceder	Gut	Leidlich
Virginische Ceder	Sehr gut	Sehr gut wie beim Einstecken
Teakholz	Sehr gut	Etwas weich, aber gut
Tanne	Stark angegriffen	Sehr verfault
Kiefer	Sehr stark angegriffen	Desgl.
Virginische Kiefer	Angegriffen	Desgl.
Kiefer, schwer	$\frac{1}{8}$ “ angegriffen, der Rest gut	$\frac{1}{4}$ “ angegriffen, der Rest leidlich
„ leicht	Stark verfault	Stark verfault
Lärche	$1\frac{1}{4}$ “ oberflächlich angegriffen; hatte an Gewicht verloren	$\frac{1}{4}$ “ stark, der Rest ein wenig angegriffen

<sup>1)</sup> A. B. Tripler, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1871 p. 288.

Holzart	Beschaffenheit nach 2 1/2 Jahren	Beschaffenheit nach 5 Jahren
Englische Ulme	Stark verfault	Ganz verfault
Canadische Ulme	Desgl.	Verfault
Amerikanische Esche	Desgl.	Desgl.
Akazie	Gut, ohne Gewichtsverlust	1/8'' verfault, der Rest so gesund wie beim Ein- stecken.

C. Puscher<sup>1)</sup> (in Nürnberg) giebt Vorschriften zum Färben der Fourniere.

Wasserdichter Holzanstrich. v. Scherzer<sup>2)</sup>, Begleiter der österreich. Expedition nach Ostasien, hat unter anderen Rohstoffen für die Industrie auch eine unter dem Namen *Schio-Liao* bekannte Masse aus Peking nach Wien gesendet, welche im Norden China's als Anstrich von Holzgegenständen aller Art Verwendung findet und die Eigenschaft besitzt, diese Gegenstände nach Innen und Aussen wasserdicht zu machen. v. Scherzer hat in Peking Holzkisten mit diesem Anstrich gesehen, welche die lange Reise über Sibirien nach Petersburg und zurück gemacht hatten und sich noch in vollkommen gutem, wasserdichtem Zustand befanden. Sogar aus Stroh geflochtene Körbe, die zum Transport von Oel dienen, sollen durch diesen Anstrich für den erwähnten Zweck vollkommen tanglich werden, Pappendeckel dadurch das Ansehen und die Festigkeit von Holz gewinnen. Die meisten öffentlichen Holzbauten in China sind mit *Schio-Liao* bestrichen und erhalten dadurch ein röhliches unschönes Aussehen, gewinnen aber an Dauerhaftigkeit. Der Kitt wurde in der Versuchstation des Ackerbau-Ministerium zu Wien untersucht und es sollen die darüber von v. Scherzer gemachten Mittheilungen vollkommen bestätigt gefunden worden sein. Die Bereitung der Masse geschieht in der Art, dass man zu 3 Thln. frischem geschlagenem (defibrirtem) Blut 4 Thle. zu Staub gelöschten Kalk und etwas Alaun zerührt; die so erhaltene dünnklebrige Masse kann sofort verwendet werden. Gegenstände, welche ganz besonders wasserdicht gemacht werden sollen, werden von den Chinesen zwei-, höchstens dreimal mit derselben bestrichen.

J. A. Carteron und E. Rimmel<sup>3)</sup> wollen Gewebe unentzündbar machen durch Tränken derselben mit einer Lösung von gleichen Gewichtsmengen von essigsaurem Kalk und Chlorcalcium. J. Burger<sup>4)</sup> empfiehlt zu gleichem Zwecke eine von Fräulein Katharine Burger zu Michelstadt (Odenwald) dargestellte Flammenschuttschlichte.

1) C. Puscher, Bayer. Industrie- und Gewerbebl. 1871 p. 217; Chem. Centrabl. 1871 p. 727.

2) Deutsche Industriezeit. 1871 p. 8.

3) J. A. Carteron u. E. Rimmel, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1871 p. 854; Deutsche Industriezeit. 1871 p. 328.

4) J. Burger, Polyt. Notizbl. 1871 p. 198.

## VIII. Gruppe.

# Leucht- und Heizstoffe.

### *α) Beleuchtung.*

#### Talg und fette Säuren.

Im vorigen Jahre hat Fr. Rüdorff<sup>1)</sup> einen Aufsatz über die Bestimmung der Schmelz- und Erstarrungstemperatur der Fette veröffentlicht, in welchem auf eine frühere Arbeit Wimmel's<sup>2)</sup> über denselben Gegenstand Bezug genommen ist. Der letztere<sup>3)</sup> bemerkt nun zu diesem Aufsatz Folgendes: „Rüdorff meint, die bisher zur Bestimmung des Schmelzpunktes der Fette benutzten Methoden treffe sämmtlich der Vorwurf, dass sie einen gewissen Grad der Erweichung und Beweglichkeit der Theile oder des Durchsichtigwerdens derselben für Schmelzen angeben, während man als Schmelzpunkt nur diejenige Temperatur anzusehen habe, bei welcher Wärme latent werde. Diese Ansicht ist gewiss in der Theorie richtig; ihre Richtigkeit lässt sich aber bei den Fetten — wie Rüdorff selbst zugiebt — nicht experimentell beweisen und hat darum für die Praxis keinen Werth. Es gelingt nicht, während des Schmelzens der Fette einen Punkt zu finden, bei welchem die Temperatur selbst nur auf kurze Zeit constant bliebe; sie steigt unausgesetzt, so während des Schmelzens, wie vor und nach demselben. Eine Absorption der zugeleiteten Wärme, wie sie bei anderen Substanzen, z. B. beim schmelzenden Eise, sich zeigt, lässt sich bei den Fetten nicht bemerken. Will man daher nicht überhaupt gänzlich auf eine Bestimmung der Schmelztemperatur bei den Fetten verzichten, so bleibt kein anderer Weg übrig, als eine der bisher zu diesem Zwecke benutzten Methoden anzuwenden, von welchen mir die von Bouis empfohlene und bei meinen zahlreichen Versuchen in etwas abgeänderter Form benutzte, die besten Dienste geleistet hat. Wenn man unter Schmelzen

---

1) Jahresbericht 1870 p. 686.

2) Jahresbericht 1868 p. 718.

3) Th. Wimmel, Poggend. Ann. CXLII p. 471; Dingl. Journ. CC p. 494; Polyt. Centr. 1871 p. 1043.

die Erscheinung des Uebertretens aus dem festen in den flüssigen Zustand versteht, so lässt sich mittelst des von mir genau beschriebenen Verfahrens für jedes Fett ein Schmelzpunkt bestimmen, der bei wiederholten Versuchen mit einer und derselben Probe wenigstens in den ganzen Zahlen immer übereinstimmende Resultate zeigen wird; und dies dürfte in den meisten Fällen genügen. Rüdorff macht es dieser und allen anderen Methoden zum Vorwurf, dass dabei das Thermometer in das zum Erwärmen des Fettes dienende Wasser gebracht werde (welcher Vorwurf übrigens die Methode von Pohl nicht trifft), während doch ohne Zweifel jene Methoden nur aus dem Grunde ausgesonnen und zur Anwendung gekommen sind, weil das gewöhnliche Verfahren des Einbringens der Thermometerkugel in das schmelzende Fett selbst, welches Rüdorff für das allein richtige hält, niemals zum Ziele führt. Rüdorff meint ferner, es sei auffallend, dass nach den Angaben anderer Beobachter, namentlich den meinigen, der Schmelzpunkt bei den meisten Fetten merklich höher liege, als der Erstarrungspunkt, und dass sich aus dieser Beobachtung die — seiner Meinung nach — irrige Ansicht gebildet habe, dass die Temperatur des Schmelzens und Erstarrens bei den Fetten nicht dieselbe sei. Diese Ansicht hat nun wohl, soweit mir bekannt, so ganz bedingungslos Niemand ausgesprochen, und auch ich habe sie nur unter gewissen Einschränkungen hingestellt, aber eben so wenig dürfte es gerechtfertigt sein, sie schlechthin als irrig zu bezeichnen; denn sie wird durch das Experiment augenscheinlich gestützt.

Alle eigentlichen Fette behalten, wenn sie durch Wärme völlig verflüssigt sind, bis mehr oder weniger weit unter den Schmelzpunkt ihre flüssige Form bei. Endlich sinkt die Temperatur längere Zeit nicht mehr, sondern bleibt constant, bis das Fett anfängt feste Form anzunehmen, worauf bei mehr und mehr zunehmender Festigkeit ein bei manchen Fetten nur geringes, bei anderen sehr beträchtliches Steigen der Temperatur eintritt. Dieser Wendepunkt in der Temperatur ist für jedes Fett ein ganz bestimmter und constant, und es lässt sich gewiss rechtfertigen, ihn als den natürlichen Erstarrungspunkt zu bezeichnen. Dass die Fette hierbei in dem Zustande der Ueberschmelzung sich befinden, glaube auch ich, und ich habe diese Ansicht auch ausgesprochen; denn es gelingt, wenigstens bei den meisten Fetten, durch ein ähnliches Verfahren, wie Rüdorff es bei dem Japan-Wachs angewendet und genau beschrieben hat, das Erstarren auch bei einer höheren, dem Schmelzen oft sehr nahen Temperatur hervorzurufen, wobei dann in der Regel keine Temperaturerhöhung eintritt. Nichtsdestoweniger ist dieser letztere Fall immer ein künstlich hervorgerufener, während das natürliche Verhalten das erst beschriebene ist. Dass dieses Verhalten nur den eigentlichen Fetten, also den Substanzen eigen ist, welche bei der Verseifung Glycerin geben, ist eine Ansicht, zu welcher mich die Beobachtung geleitet hat, und die sich lediglich auf Versuche mit einer, allerdings nicht unbeträchtlichen Reihe von Fetten und fettähnlichen Substanzen stützt. Bienenwachs und Wallrath, welche nicht den Fetten im engeren Sinne angehören, zeigen beim Erstarren anfänglich ganz dasselbe Verhalten wie die Fette. Werden sie nach dem Schmelzen wieder erkältet, so tritt endlich, und zwar wenn die

Temperatur bis auf den Schmelzpunkt gesunken ist, während des beginnenden Erstarrens eine länger dauernde Constanz der Temperatur ein; diese erhöht sich aber selbstverständlich nicht wieder während der zunehmenden Erstarrung, sondern es beginnt vielmehr, wenn die Probe durch ihre ganze Masse breiförmig geworden ist, sogleich ein fortdauerndes Sinken der Temperatur, wobei allmählig völlige Erstarrung eintritt. Bei diesen Körpern fällt also der Schmelzpunkt mit dem Erstarrungspunkt immer zusammen. Rüdorff scheint eine Temperaturerhöhung während des Erstarrens nur bei dem Japan-Wachs und dem Rindertalg beobachtet zu haben, bei welchen die Erscheinung allerdings sehr augenfällig ist, obschon das Fett der Muskatnuss sie in noch höherem Grade zeigt. Das Analoge im Verhalten der eigentlichen Fette und der übersättigten Salzlösungen beim Erstarren ist gewiss einleuchtend; nur dürfte dabei niemals zu übersehen sein, dass das, was bei diesen ein künstlich hervorgerufener, abnormer Zustand ist, bei den Fetten als der natürliche sich zeigt, während umgekehrt das natürliche Verhalten der Salzlösungen bei den Fetten nur künstlich hervorgerufen wird. Die Fette zeigen also zwei Erstarrungspunkte, einen natürlichen und einen, den man den künstlichen nennen könnte, von welchen aber gerade der erstere, obschon er mit dem Schmelzpunkt nicht zusammenfällt, der constantere und leichter zu bestimmende ist. Dass dieser bei den Angaben über das Verhalten der Fette beim Schmelzen mehr als bisher und selbst mehr als der Schmelzpunkt berücksichtigt werden möge, ist ein Wunsch, den auch ich nicht unterlasse hier auszusprechen. Wie unzuverlässig und darum für die Praxis unbrauchbar alle früheren Angaben über den Schmelzpunkt der Fette sind, zeigt sich beim blossen Vergleich der Zahlen, welche die einzelnen Beobachter angegeben haben. Sucht man z. B. nach Angaben über den Schmelzpunkt des Rindertalgs, so hat man die Wahl zwischen 87,6 und 590,6 und allen Zwischenstufen. Ähnlich bei dem Japan-Wachs. Die Gefahr des Irrthums ist nicht zu vermeiden, wenn man nicht bei den Fetten neben dem Verhalten beim Schmelzen auch das Verhalten beim Erstarren beobachtet und beide Erscheinungen genau aus einander hält.“

J. Löwe<sup>1)</sup> construirte einen Apparat zur Bestimmung des Schmelzpunktes von Fetten (und anderen organischen Substanzen). Er baut darauf, dass ein elektrischer Strom bei geschlossener Kette einen eingeschalteten electromagnetischen Weckerapparat in Thätigkeit versetzt. Wird nun ein Platindraht mit der betreffenden Fettsubstanz überzogen in des Kreis des Stromes eingeschoben, so ist der Strom unterbrochen und erst in dem Augenblicke, in welchem der Ueberzug abschmilzt, kündigt das Lärmsignal den Schmelzpunkt der Substanz an.

Reinigung des Rindertalgs. Während der ersten Pariser Belagerung unterzog sich J. Casthelas<sup>2)</sup> der Aufgabe, ein Verfahren zu finden, die vorhandenen mehr oder weniger ransigen und übelriechenden Talgvorräthe

1) J. Löwe, Dingl. Journ. CCI p. 250.

2) J. Casthelas, Compt. rend. LXXI p. 812; Bullet. de la soc. chim. 1870 Dec. p. 460; Deutsche Industriezeit. 1871 p. 375.

derartig zu reinigen, dass sie für Genusszwecke brauchbar wurden. Nach verschiedenen fruchtlosen Versuchen erreichte er nach folgendem Verfahren gute Resultate. Der Process beruht darauf, den Talg durch eine schwache Sodälösung in Emulsion zu bringen, durch Wasser ihn wieder abzuscheiden und 2 oder 3 Mal, je nach Beschaffenheit, zu waschen. 100 Thle. Rohtalg werden mit 100 Thln. siedendem Wasser zusammengerührt, bis der Talg geschmolzen ist, dann fügt man 4 Thle. krystallisirte Soda in 20 Theilen Wasser gelöst hinzu und rührt bei einer Temperatur, die oberhalb des Schmelzpunktes des Talges liegt, bis zur völligen Emulsion des letzteren; schliesslich kocht man auf. Dann giebt man unter Umrühren 400 Thle. Wasser hinzu, lässt absetzen, lässt das unter dem Talge befindliche Wasser ab, setzt zu dem Talge wiederum 100 Thle. Wasser, bringt von Neuem durch Soda zur Emulsion und wäscht wiederum mit 400 Thln. Wasser. Die besseren Talgsorten erfordern eine zweimalige Behandlung mit Soda, die Mehrzahl der Talgsorten des Handels eine dreimalige. Für die zweite Behandlung variirt die nöthige Sodamenge zwischen 4 bis 2 Proc., für die dritte Behandlung zwischen 3 bis 2 Proc. Schliesslich wird der Talg entweder mit gewöhnlichem Wasser oder, wenn nöthig, mit Wasser, welches 1 Proc. Salzsäure enthält, gewaschen. Zum Waschen wird stets weiches Wasser genommen, das Aufkochen auf  $\frac{1}{4}$  bis  $\frac{1}{2}$  Stunde ausgedehnt. Durch letzteres sollen namentlich die kleinen Antheile flüchtiger, übelriechender Stoffe beseitigt werden. Das angewendete Wasser muss kalkfrei sein. Das Reinigen des Talges im Grossen geschieht einfach in mit Rührwerk versehenen Holzbottichen, die durch Dampf erhitzt werden. Die abgelassenen Sodalaugen enthalten die verseiften freien Fettsäuren, sie werden gesammelt und vereinigt, die Fettsäuren durch Salzsäure oder Schwefelsäure abgeschieden und in der Seifensiederei oder Stearinfabrikation verwendet. Der so gereinigte Talg hat seinen übeln Geruch verloren und besitzt einen nur noch schwachen Fettgeruch, der beim Erhitzen (bei der Zubereitung von Speisen) verschwindet. Diese Reinigung des Talges mittelst schwacher Sodalaugen ist nicht zu verwechseln mit Evrard's Methode, Talg durch Zusatz kleiner Mengen kaustischer Soda auszulassen.

A. Boillot<sup>1)</sup> beschreibt eine Methode des Reinigens von Fett, die im Wesentlichen auf eine Behandlung der Fettsubstanz mit Kalkwasser und dann mit verdünnter Schwefelsäure hinauskommt.

H. Vohl<sup>2)</sup> schildert die Extraction der thierischen Fette (zur Verwendung als Nahrungsmittel oder zu kosmetischen Zwecken).

C. Bogaerts<sup>3)</sup> (in Bradford) liess sich (für England) ein Patent auf die Wiedergewinnung von Fett aus Seifen- und anderem

1) A. Boillot, *Compt. rend.* LXXIII p. 141; *Monit. scientif.* 1871 p. 26; *Chemic. News* 1871 Vol. XXIV Nr. 604 p. 298.

2) H. Vohl, *Dingl. Journ.* CCI p. 254; *Polyt. Centralbl.* 1871 p. 1244; *Chem. Centralbl.* 1871 p. 603; *Polyt. Notabl.* 1871 p. 276; *Deutsche Industriezeit.* 1871 p. 355; *Chemic. News* 1871 Nr. 617 p. 145.

3) C. Bogaerts, *Berichte der deutschen chem. Gesellschaft* 1871 p. 423.



Abflusswasser ertheilen. Das Wasser wird mit Salzsäure versetzt, die sich abscheidende Masse ausgepresst und das erhaltene Fett mittelst Dampf bis zum Siedepunkte erhitzt, und nach dem Abkühlen desselben Salpetersäure zugesetzt.

M. Hock<sup>1)</sup> (in Mariabrunn bei Wien) theilt die Ergebnisse seiner Untersuchung über den Nachweis und die Bestimmung des Paraffins in den Stearinkerzen mit. Zur qualitativen Nachweisung, mit welcher man jedoch nur selten ausreichen wird, hat R. Wagner<sup>2)</sup> eine recht gute Methode angegeben, welche auch von Hoffmann<sup>3)</sup> als die zuverlässigste empfohlen wird. Die Methode beruht darauf, dass eine siedende Lösung von Paraffin in Alkohol mit einer alkoholischen Lösung von neutralem Bleiacetat keinen Niederschlag giebt, dagegen sofort Trübung oder flockiger Niederschlag erscheint, falls dem Paraffin Stearinsäure beigemengt war. Wie aus dem Hervorgehenden ersichtlich, ist diese Methode jedoch nur zur Nachweisung der Stearinsäure im Paraffin und nicht umgekehrt in Anwendung zu bringen. Zu einem besseren Resultate gelangt man, wenn man die Stearinsäure in Seife überzuführen sucht und das Paraffin mit einem Lösungsmittel extrahirt und so für sich bestimmt. Diese Methode kann aber mit einem Male qualitativ und quantitativ zugleich ausgeführt werden. Man wägt sich einen Theil des zu untersuchenden Kerzenmaterials (am besten nie unter 5 Grammen) ab, und behandelt dies dann mit warmer Kalilauge von nicht allzuhoher Concentration. Die Stearinsäure wird nun mit dem ätzenden Alkali eine Seife geben, während das Paraffin, da es bekanntlich weder von starken Säuren noch Alkalien angegriffen wird, in der Flüssigkeit in kleinen geschmolzenen Kügelchen suspendirt ist, und sich nach und nach an der Oberfläche der Flüssigkeit vermöge seines geringeren specifischen Gewichtes als klar geflossene Masse ansammelt. Es würde nun die Idee nahe liegen, die Paraffin-Schichte auf der Flüssigkeit erkalten zu lassen, und ähnlich wie bei der Bestimmung des Fettsäuregehaltes bei Seifen zu verfahren. Dem ist aber nicht so, da immer ein bedeutender Theil Paraffin-Tröpfchen im Wasser suspendirt bleibt und so die Bestimmung unrichtig macht. Ein ähnliches Resultat erhält man, wenn die Flüssigkeit direct mit Aether oder einem anderen Lösungsmittel des Paraffins ausgeschüttelt wurde. Am besten gelangt man zum Ziele, wenn man die bei der Seifen-Erzeugung im Grossen verwendete Methode des Aussalzens in Anwendung bringt. Die Kali-Seife hat bekanntlich die Eigenschaft, in einer Chlornatriumlösung unlöslich zu sein und in krümlig körnigen Massen aus ihrer Lösung heraus zu fallen. Hierbei hüllt sie die in der Flüssigkeit suspendirten Paraffin-Tröpfchen vollständig ein und bringt sie so in eine der Extraction zugänglichere Form: Man bringt nun die feste Natronseife auf ein Filter und wäscht mit kaltem Wasser oder sehr verdünntem Weingeist aus. Hierbei geht, nachdem alle anhängende Kochsalzlösung verdrängt ist, die nunmehr gebildete Natron-Seife in Lösung,

1) M. Hock, Der Techniker 1872 Nr. 2 p. 16.

2) Jahresbericht 1867 p. 735.

3) Jahresbericht 1867 p. 736.

und die Paraffinkügelchen, welche von der Seife eingehüllt waren, kommen frei auf das Filter, welches nun bei einer Temperatur, die unter der des Schmelzpunktes des Paraffins, also bei ca. 35—40° liegt, getrocknet wird. Da die Paraffintröpfchen aber wieder Wasser und überschüssiges Alkali von der Verseifung der Stearinsäure her enthalten können, so würde eine directe Wägung am Filter zu einer Fehlerquelle führen. Man behandelt daher das Paraffin am Filter mit Aether, und verdampft, nachdem man mit dem Lösungsmittel gehörig nachgewaschen, den ätherischen Auszug in einer gewogenen Porcellan- oder Glasschale, bei niedriger Temperatur im Wasserbade. Das Gewicht des Abdampfdruckstandes giebt dann den Gehalt an Paraffin an, während man die Stearinsäure aus der Differenz bestimmt. Diese Methode, welche mit Gemischen von bestimmter Zusammensetzung hinlänglich geprüft ist, giebt immer zuverlässige Resultate.

J. Lawrence Smith<sup>1)</sup> giebt eine eingehende Schilderung des gegenwärtigen Standpunktes der Stearinkerzenindustrie.

### Petroleum und Mineralöl.

Ueber das Vorkommen von Petroleum in Australien (80 engl. Meilen entfernt von Sidney) und in Indien (in dem an das Gebirge Persien's anstossenden Theile) liegen Mittheilungen vor<sup>2)</sup>.

Le Bel<sup>3)</sup> giebt einige Notizen über das Vorkommen und die Zusammensetzung des Petroleums im Elsass (Schabweiler, Bechelbroun und Lobsann).

H. Byasson<sup>4)</sup> veröffentlichte eine ausführliche Abhandlung über das Petroleum, seine Zusammensetzung, technische Verwendung, Ursprung, Entzündlichkeit etc. etc.

R. S. Merrill<sup>5)</sup> verbrennt die schweren Destillationsprodukte von Kohle und Petroleum, deren Dichte mehr als 38° B. beträgt, zu Leuchtzwecken in einem hohlgeformten Dochte, zu welchem in künstlicher Weise ein Luftstrom geführt wird.

E. S. Southby<sup>6)</sup> liess sich Verbesserungen bei der Destillation von Mineralölen patentiren, wodurch Verflüchtigung und Condensation gut von statten gehen. Nach einem H. F. Howell<sup>7)</sup> erteilten Patente wird die Destillirblase mit einem Vacuum in Verbindung gesetzt, in welchem

1) J. Lawrence Smith, Chemic. News 1871 Nr. 581 p. 16; 582 p. 31; 584 p. 54.

2) Berggeist 1871 Nr. 1 p. 5; Polyt. Centralbl. 1872 p. 76; Chem. Centralbl. 1871 p. 752.

3) Le Bel, Compt. rend. LXXIII p. 499; Monit. scientif. 1871 p. 655.

4) H. Byasson, Compt. rend. LXXIII p. 609; Chemic. News 1871 Vol. XXIV Nr. 619 p. 167; Monit. scientif. 1871 p. 661; Chem. Centralbl. 1871 p. 614.

5) R. S. Merrill, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1871 p. 182.

6) E. S. Southby, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1871 p. 362.

7) H. F. Howell, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1871 p. 362.

das eintretende Petroleum mit Strömen von Wasserdampf in Berührung kommt, wodurch das Oel „atomisirt“ (? d. Red.) werde.

G. T. Bousfield<sup>1)</sup> lässt sich für J. Merrill in Boston ein Patent auf die Behandlung von Mineralölen ertheilen, das wesentlich darin besteht, dass bei der Destillation der Oele, wenn diese gleichzeitig durch Alkalien raffiniert werden sollen, Wasserdampf vermieden wird. Der Patentinhaber destillirt daher ohne Anwendung von Dampf.

Um bei der Behandlung von Mineralölen das häufig zu bemerkende bläuliche wolkige Ansehen zu beseitigen, setzt J. E. Duick<sup>2)</sup> (in Glasgow) diesen Oelen Nitrobenzol oder eine ähnliche Nitroverbindung zu. Beim Raffinieren von Petroleum und Paraffinöl ist die zu lange Einwirkung von Schwefelsäure von Nachtheil. Um diesen Uebelständen vorzubeugen, construirten J. Galletly und W. M. Ivor<sup>3)</sup> einen langen flachen Trog, der ein rasches Entfernen des Oels ermöglicht und gleichzeitig eine genügende Berührung desselben mit der Säure sichert.

R. Kell<sup>4)</sup> (in Bradford) liess sich ein Verfahren der Destillation von Petroleum patentiren. Das zu raffinierende Petroleum wird in eine erste Kammer gebracht, in welcher man es auf ein erhitztes cylindrisches Gefäss tröpfeln lässt. Die leicht verflüchtigbaren Theile des Oeles werden hier in Dampf verwandelt, welcher von der Kammer aus in geeignete Kühler geführt wird. Die so condensirte Flüssigkeit ist im Handel als Naphta oder Benzin bekannt. Der in der ersten Kammer nicht verflüchtigte Theil des Petroleum passirt eine zweite, wo derselbe mit Wasserdampf gemengt wird. Hierdurch wird eine weitere Portion des Oeles verflüchtigt. Der so erzeugte gemischte Dampf tritt nun in das oben erwähnte cylindrische Gehäuse der ersten Kammer, welches Gehäuse so eingerichtet ist, dass die heissen Dämpfe es von einem Ende zum andern durchstreichen müssen, ehe sie in die Kühlapparate gelangen. Der zurückbleibende Theil des Petroleum, welcher auch in der zweiten Kammer unverflüchtigt bleibt, wird durch Hähne abgelassen und kann zu verschiedenen Zwecken benutzt werden, wie Schmieröl für Maschinenriemen, Darstellung von Farbstoffen etc.

C. Schorlemmer<sup>5)</sup> macht weitere Mittheilungen über die Kohlenwasserstoffe der Reihe  $C_nH_{2n+2}$ .

J. A. Macintosh<sup>6)</sup> liess sich ein Verfahren der Destillation von Oelen (für England) patentiren. Das Oel wird mit Kalkmilch zu

1) G. T. Bousfield, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1871 p. 423.

2) J. E. Duick, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1871 p. 286.

3) J. Galletly und W. M. Ivor, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1871 p. 681.

4) R. Kell, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1871 p. 135; Dingl. Journ. CC p. 80; Polyt. Centralbl. 1871 p. 405; Heimisches Gewerbeblatt 1871 p. 216.

5) C. Schorlemmer, Chem. News 1871 XXIII Nr. 601 p. 253; Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1871 p. 395; Chem. Centralbl. 1871 p. 393.

6) J. A. Macintosh, Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 1871 p. 172.

einem zähen Brei gemischt und die Mischung nach Zusatz einer entsprechenden Menge von Natronkrystallen (?) der Destillation unterworfen.

J. D. Thorpe und John Young<sup>1)</sup> machen eine vorläufige Mittheilung über die Bildung von ölbildenden Körpern bei der Destillation von Paraffin unter Druck<sup>2)</sup>. Wird Paraffin in einem geschlossenen Gefässe hoher Temperatur ausgesetzt, so wird es unter Entwicklung von nur wenig Oel fast vollständig zersetzt in Kohlenwasserstoffe, welche bei gewöhnlicher Temperatur flüssig bleiben. Diese Reaktion wird ohne Zweifel einen Einblick in die Constitution des Körpers gewähren. Aus etwa 3,5 Kilogr. Paraffin (aus Schiefer, Schmelzpunkt 44,5°) erhielt Verf. nahezu 4 Liter flüssiger Kohlenwasserstoffe, welche bei etwa 18° zu siedeten anfangen. Unterhalb 100° ging aber nur wenig über (0,3 Liter), das Meiste bei 200—300° (2,7 Liter), etwas weniger (1,0 Liter) bei 100—200°. Der unterhalb 100° siedende Theil bestand fast nur aus ölbildenden Körpern und enthielt nur wenig von Verbindungen der Reihe  $C_nH_{2n+2}$ . Durch wiederholtes Fractioniren über Natrium erhielten die Verf. ganz farblose Flüssigkeiten, welche bei 35—65° siedeten und von Brom in der Kälte mit grösster Leichtigkeit angegriffen wurden. Setzte man das Brom langsam in kleinen Tropfen zu und kühlte den Kohlenwasserstoff sorgfältig mit Schnee und Salz, so bildete sich kaum eine Spur Bromwasserstoff. Die bei 86° siedende Portion konnte Amylwasserstoff oder Amylen oder ein Gemenge von beiden gewesen sein; die Lebhaftigkeit, mit welcher sie Brom absorbiert, zeigt, dass das Amylen in beträchtlicher Menge vorhanden ist. Sobald die Farbe des Broms nicht mehr verschwand, wurde die Flüssigkeit der Destillation unterworfen. Unter 40° ging nur wenig über. Die Temperatur stieg schnell auf 180° und fast die ganze Bromverbindung destillirte bei 184—188°. Diese Substanz ist Amylenbromid,  $C_5H_{10}Br$ ; Wurtz giebt den Siedepunkt desselben zu etwa 180° an. Der bei 35° siedende Theil ist demnach hauptsächlich Amylen. Ganz ähnliche Resultate wurden mit dem bei 65—70° siedenden Antheile erhalten, nach dem Siedepunkte konnte er aus  $C_6H_{10}$  oder  $C_6H_{14}$  oder einem Gemische beider bestehen. Brom verschwindet bei Zusatz zu der gut gekühlten Flüssigkeit fast augenblicklich und bei der Destillation geht grösstentheils ein bei 195° siedendes Bromid über. Pelouze und Cahours bestimmten den Siedepunkt des Hexylenbromids,  $C_6H_{12}Br_2$  zu 192—198°.

S. Dana Hayes<sup>3)</sup> berichtet über die trockene Destillation von leichter Petroleumnaphta bei verhältnissmässig niedriger Temperatur. Dasjenige Destillat des rohen Petroleums, dessen spec. Gewicht

1) J. D. Thorpe und John Young, *Chemic. News* 1871 Nr. 590 p. 124; *Zeitschrift für Chemie* 1871 VII p. 280; *Chem. Centralbl.* 1871 p. 356. (Eine von Gerstl verfasste Schilderung der grossen Young'schen Paraffin-Fabrik in Addiewell in Schottland bringen die Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 1871 p. 884.)

2) C = 12.

3) S. Dana Hayes, *Sillim. Americ. Journ.* (3) II p. 184; *Chem. Centralbl.* 1871 p. 763.

zwischen 0,625 und 0,742 liegt und welches zwischen 120° und 140° siedet, ist durch seine Eigenschaften ausserordentlich charakterisirt. Es zeichnet sich ausser durch seine Flüchtigkeit und sein Lösungsvermögen, besonders noch dadurch aus, dass es frei von allen schweren Oelen ist, und auf Papier keine bleibenden Fettflecke hinterlässt. Destillirt man dieses Produkt von Neuem, so erleidet es eine Veränderung, denn in dem Destillate ist nicht allein das Verhältniss von Wasserstoff zu Kohlenstoff geändert, sondern es enthält jetzt Oele, welche einen bleibenden Fettfleck auf Papier hinterlassen, und überdies lässt sich aus den höher siedenden Produkten krystallisirbares Paraffin abscheiden. Der Verf. hatte die Gelegenheit, mit einem von Z. A. Williard construirten Apparat, welcher dazu bestimmt war, gasförmige und dampfförmige Kohlenwasserstoffe zu metallurgischen Zwecken zu erzeugen, diese Zersetzung der leichten Petroleumöle genauer zu studiren. Der Apparat bestand aus mehreren grossen geschlossenen, aufrecht stehenden eisernen Cylindern, welche wie Woulf'sche Waschflaschen durch Röhren mit einander verbunden waren. Sie waren zum Theil mit Naphta gefüllt und durch die Röhren wurden Dämpfe hindurchgeleitet. Man leitete den Process so, dass die Temperatur nicht über 100° stieg, also noch nicht die Siedepunkte der schwersten in der Naphta enthaltenen Bestandtheile erreichte. Hierbei entwickelten sich reichliche Mengen von uncondensirbaren Gasen und von Dämpfen leichter siedender Oele, welche entwichen, während die gleichzeitig dabei entstehenden schwereren Oele in die Naphta zurückflossen. Von Zeit zu Zeit wurde in den Apparat Naphta nachgepumpt, und wenn sich dieselbe darin in zu grossen Quantitäten angesammelt hatte, entleerte man die Cylinder. Man erhielt auf diese Weise von der angewandten Naphta zwischen 2 und 10 Proc. schwerer Oele. Das spec. Gewicht derselben schwankte zwischen 0,850 und 0,860 und der Siedepunkt lag über 200°. Dieses Produkt ist ein Paraffinöl, ähnlich dem, welches direct aus dem Petroleum erhalten wird.

In einer Versammlung der *American Association* theilte Van der Weyde<sup>1)</sup> ein neues, einfaches sicheres Verfahren zur Prüfung des Petroleums und anderer Hydrocarbonöle auf ihre Ungefährlichkeit mit. Er füllt ein an dem einen Ende geschlossenes Glasrohr mit dem zu prüfenden Oele, verschliesst das offene Ende mit dem Finger, kehrt es dann um und stellt es in ein Gefäss mit Wasser, welches durch Mischen von heissem und kaltem Wasser auf 43<sup>3</sup>/<sub>10</sub> bis 44° C. erwärmt worden ist; diese Temperatur wird durch zeitweisen Zusatz von heissem Wasser unterhalten. Sobald nun Gase oder Dämpfe auftreten, sammeln sich dieselben in dem geschlossenen oberen Theile des Rohres an, indem sie das Oel nach unten verdrängen. Die Menge dieses Gases giebt einen Anhaltspunkt für die vergleichende Prüfung der verschiedenen Oelsorten, zu welchem Zwecke es zu empfehlen ist, ein gradirtes Rohr anzuwenden, um den Betrag der im Oele enthaltenen flüchtigen Flüssigkeit messen zu können. Diese Methode ist nicht der Unsicherheit der gewöhnlichen Prüfungsmethode ausgesetzt, bei welcher eine unreine und

1) Van der Weyde, *Scientific American* 1871 Sept. p. 162; *Polyt. Centr.* 1872 v. 138; *Deutsche Industriezeit.* 1871 p. 478; *Dingl. Journ.* CCII p. 301.

gefährliche Oelsorte in Folge langsamen und allmäligen Erhitzens von besserer Qualität erscheinen kann, als sie wirklich ist; denn wenn die Prüfung in einem schwachen Luftzuge vorgenommen wird, so werden die Dämpfe weggeführt, sobald sie sich entwickeln, so dass es unmöglich wird, sie anzuzünden. Das neue Verfahren entledigt uns der gefährlichen Anwendung von Feuer, gewährt eine grössere Genauigkeit und gestattet eine zuverlässige Messung, so dass keine Täuschung stattfinden kann. Diese Petroleumprobe ist auf die Thatsache begründet, dass alle Dämpfe, welche das Petroleum abgiebt, verbrennlich sind, und dass also, wenn irgend ein Kerosen oder sonstiges Präparat aus Rohpetroleum bei der angenommenen Normaltemperatur von  $44^{\circ}$  C. Dampf abgiebt, es nicht nöthig ist, zu untersuchen, ob derselbe sich entflammen lässt, sondern es genügt, ihn in einem geeigneten Gefässe zu sammeln, wodurch man den weiteren Vortheil gewinnt, dass man die Menge des entwickelten Dampfes messen kann.

Um die Beschaffenheit der im Handel vorkommenden Petroleumsorten zu constatiren<sup>1)</sup>, untersuchte K. v. Weise<sup>2)</sup> (Chemiker der rheinischen Eisenbahngesellschaft in Cöln) eine grosse Anzahl von Proben, die er aus verschiedenen Detailhandlungen Cölns entnahm; über seine Versuche berichtet er ausführlich in der Monatsschrift des Cölner Gewerbevereins. Die äussere Beschaffenheit der Proben war ziemlich verschieden. Die Farbe variirte von schwach gelblich bis weingelb. Dabei waren einzelne Proben vollständig trübe. Der Geruch der Proben war nicht gleich gut; die Hälfte derselben zeigte den normalen, höchst schwachen Geruch des Petroleum, die anderen Proben — es waren meistens die dunkler gefärbten — zeigten einen stärkern und zum Theil einen unangenehmen Geruch. Das specifische Gewicht schwankte von 0,790 bis 0,814, während 0,795 und 0,800 als normale Grenzen gelten. Der von K. v. Weise zur Untersuchung der Entzündlichkeit des Petroleum benutzte Apparat hat folgende Einrichtung. Ein kleiner Glaszylinder von 6 Centim. Durchmesser und 10 Centim. Tiefe dient zur Aufnahme des zu prüfenden Petroleum; der Cylinder ist mittelst eines Halters von Draht in ein grösseres blechernes Gefäss von 13 Centim. Durchmesser und 12 Centim. Tiefe eingehängt; die Menge der Probe beträgt 100 Kubikcentim., welche den kleinen Cylinder nur knapp zur Hälfte anfüllt; die weit über dem Niveau des Petroleum stehende Wandung hat den Zweck, die bei dem Erwärmen des Petroleum sich entwickelnden Dämpfe zusammen zu halten und vor der Verwehung durch Luftzug zu schützen. Die Erwärmung des Petroleum erfolgt durch Wasser, welches in dem Blechgefässe durch eine untergestellte Lampe warm gehalten wird; das Wasser steht in dem Gefässe so hoch, wie das Petroleum in dem Glaszylinder und wird constant auf der Temperatur von  $40^{\circ}$  C. erhalten. Dies geschieht, damit die Erwärmung der Proben eine langsame und namentlich eine bei allen Ver-

1) Jahresbericht 1870 p. 704, 705.

2) K. v. Weise, Monatsschrift des Gewerbevereins zu Cöln 1870 p. 319; Polytechn. Centr. 1871 p. 378; Chem. Centralbl. 1871 p. 327; Hess. Gewerbebl. 1871 p. 163; Deutsche Industriezeit. 1871 p. 173.

auchen durchaus gleiche sei; bei denjenigen Proben, welche einen Entzündungspunkt über  $40^{\circ}$  C. hatten, wurde die Wärme des Wassers langsam bis auf die ausreichende Temperatur gesteigert. Ein in das Wasser eintauchendes Thermometer zeigt die Temperatur desselben an; ein zweites Thermometer taucht in das Petroleum ein und gestattet, die Temperatur desselben in jedem Augenblick genau abzulesen; die vollständig untergetauchte Birne dieses Thermometers befindet sich von der Wandung des Cylinders um den vierten Theil des Durchmessers desselben entfernt; die beiden Thermometer hängen an einem Träger, welcher an dem Blechgefäße angebracht ist. Zur Bestimmung der Entzündlichkeit wird nun während der Erwärmung des Petroleum in kurzen Zwischenräumen, etwa von 2 zu 2 Grad steigender Temperatur, eine möglichst kleine Flamme mit der Oberfläche in schnelle Berührung gebracht. Die Flamme wurde durch Gas erzeugt, welches aus der feinen Oeffnung eines spitz ausgezogenen Glasrohres ausströmt. Ein solcher Gaszünder giebt ein weit genaueres Resultat als das sonst übliche Zündhölzchen oder gar der gänzlich zu verwerfende Fidibus. Der zur Aufnahme des Petroleum dienende Glaszylinder wurde vor jedem Versuche gehörig wieder abgekühlt.

Die meisten der untersuchten Petrole gaben schon bei Temperaturen unter  $25^{\circ}$  C., eine Probe sogar schon unter  $20^{\circ}$  C. Dämpfe, welche sich durch die kleine Gasflamme entzünden liessen. Diese Temperatur nennt v. Weise den Entzündungspunkt der Dämpfe oder kurz den „Dampfpunkt“. Die bei dieser Temperatur sich entwickelnden Dämpfe brennen mit schwach leuchtender, bläulicher, bald wieder verlöschender Flamme; die dabei entstehende Wärme reicht nicht aus, um die Entzündung auf das Petroleum zu übertragen. Erst bei einer höhern Temperatur bilden sich so reichlich Dämpfe, dass bei einer Entzündung derselben das Petroleum fortbrennt. Diese Temperatur, der eigentliche „Entzündungspunkt“, liegt zuweilen beträchtlich höher als der Dampfpunkt. Von zwei Proben, welche beide den gleichen Dampfpunkt  $24^{\circ}$  hatten, hatte die eine den Entzündungspunkt 27, die andere den beträchtlich höhern  $37^{\circ}$ . Zur Beurtheilung der Feuergefährlichkeit eines Petroleum ist die Kenntniss des Dampfpunktes von nicht geringerer Wichtigkeit als die des Entzündungspunktes. Fast alle untersuchten Proben waren sehr leicht entzündlich. Der Dampfpunkt lag nur bei drei Proben über  $25^{\circ}$ , und zwar bei 27, 35 und  $45^{\circ}$ ; der Entzündungspunkt dieser Proben lag bei resp. 48, 48 und  $60^{\circ}$ . Der Entzündungspunkt der übrigen lag zwischen 22 und  $38^{\circ}$  C. Nur sehr wenige der untersuchten Petrole entsprachen daher bezüglich der Entzündlichkeit dem amerikanischen oder englischen Gesetze, nach welchem kein Petroleum in den Handel gebracht werden darf, welches sich unter  $43,5$ , resp.  $37,5^{\circ}$  C. entzünden lässt. Alle übrigen sind schlecht raffiniert oder möglicherweise gar mit Naphta gefälscht. Ob letzteres der Fall ist, lässt sich ohne weitere Untersuchung nicht schliessen, da eine sehr geringe Menge Naphta, wie solche zu Zwecken einer Fälschung nicht zugesetzt wird, unter Umständen die Entzündlichkeit ausserordentlich erhöht, und unter anderen Verhältnissen selbst eine grössere Menge diesen Einfluss nicht hat, wie sich aus den folgenden Versuchen ergibt.

Es wurde ein Petroleum von dem specifischen Gewichte 0,805, welches ein paar Tage in einem offenen Gefäß an der Luft gestanden und dabei durch Abdunsten der flüchtigsten Bestandtheile eine geringere Entzündlichkeit erlangt hatte, mit  $\frac{1}{2}$ , 1 und 3 Raumprocenten Naphta von 0,710 specifischem Gewicht versetzt. Bei der Bestimmung der Entzündlichkeit ergab sich:

	Dampfpunkt	Entzündungspunkt
Petroleum von 0,805	30°	43°
mit $\frac{1}{2}$ Proc. Naphta	25°	40°
mit 1 Proc. Naphta	22°	32°
mit 3 Proc. Naphta	20°	29°

Nach Zusatz von nur 1 Proc. Naphta entspricht dieses Petroleum also dem englischen Gesetze nicht mehr. Bei dem folgenden Versuche wurde demselben Petroleum neben Naphta auch noch Solaröl zugesetzt. Die Mischung war:

65 Proc. Petroleum von 0,805 spec. Gewicht	
30 " Solaröl " 0,818 "	
5 " Naphta " 0,710 "	

Das specifische Gewicht der Mischung war 0,804, der Dampfpunkt 23° und der Entzündungspunkt 39°. Bei dem Solaröl waren diese Zahlen 70, resp. 90°.

Diese 5 Proc. Naphta enthaltende Mischung war also in Folge der Gegenwart des schwer entzündlichen Solaröles kaum mehr entzündlich, als das Petroleum allein mit  $\frac{1}{2}$  Proc. Naphta. Weitere Versuche wurden mit einem Solaröl von dem specif. Gewicht 0,817 gemacht, welches mit 5 und 10 Proc. Naphta gemischt wurde. Der Versuch ergab:

	Dampfpunkt	Entzündungspunkt
Solaröl von 0,817	110°	110°
" mit 5 Proc. Naphta	22°	85°
" " 10 " "	20°	55°

Also bei 10 Proc. war der Entzündungspunkt noch immer hoch, der Dampfpunkt aber schon bei 5 Proc. sehr gedrückt. Eine sehr geringe Menge Naphta, einem schweren Oel zugesetzt, lässt aber selbst den Dampfpunkt hoch, wie der folgende Versuch zeigt:

	Dampfpunkt	Entzündungspunkt
Solaröl von 0,818	70°	90°
" mit 2 Proc. Naphta	53°	84°
dagegen " 10 " "	20°	45°

Ein letzter Versuch wurde wieder mit Petroleum gemacht. Dasselbe wurde zuvor durch Erhitzen auf dem Wasserbade in einer offenen Schale seiner leichten Bestandtheile beraubt, worauf es das specifische Gewicht 0,806 besass und sein Dampfpunkt 55°, sein Entzündungspunkt 70° war. Die Versuche wurden gemacht mit einem Gemisch von 2, 4 und 10 Proc. Naphta. Es ergab sich:

	Dampfpunkt	Entzündungspunkt
Petroleum von 0,806	55°	70°
" mit 2 Proc. Naphta	45°	60°
" " 4 " "	24°	55°
" " 10 " "	20°	32°



Auch hier bewirkten 2 Proc. Naphta keine erhebliche Erniedrigung des Dampfpunktes, während allerdings 4 Proc. schon sehr wirksam waren.

Diese Versuche zeigen, dass aus dem Entzündungspunkte nicht ohne Weiteres auf die Menge der Naphta geschlossen werden kann; selbst bei erheblichem Naphtagehalt ist der Entzündungspunkt hoch, wenn sehr schwere Oele reichlich vertreten sind. Mehr als der Entzündungspunkt entspricht der Dampfpunkt dem Naphtagehalte; doch macht auch hier bei reichlichem Gehalt an schweren Oelen ein geringer Naphtazusatz sich nicht besonders geltend. Die Bestimmung der Entzündlichkeit giebt somit namentlich keinen Aufschluss über eine stattgefundene Fälschung, wenn dieselbe in doppelter Weise vorgenommen war, d. h. wenn neben der Naphta auch die schweren Oele des Braunkohlentheeres zugesetzt waren, wie solches das Gewöhnliche ist. Anderseits kann ein leicht entzündliches Petroleum in den Verdacht der Fälschung kommen, obgleich es in Wirklichkeit nur nicht ganz vollkommen raffiniert ist.

Zur Bestimmung des Naphtagehaltes musste daher zu der fraktionirten Destillation der Petrole geschritten werden. Dabei ist jedoch zu berücksichtigen, dass bei der Destillation eines Gemenges verschieden flüchtiger Oele, wie es das Petroleum ist, die flüchtigsten stets erst bei einer Temperatur übergehen, welche etwas höher ist als der eigentliche Siedepunkt dieser Oele. Dies wurde von v. Weise durch mehrere Versuche constatirt. Es wurde z. B. 10 Thle. Naphta von 0,692 mit 90 Thln. Petroleum von 0,800 der Destillation unterworfen. Zuvor war sowohl die Naphta wie das Petroleum fraktionirt destillirt worden und danach wurde berechnet, wie viel von der Mischung beider bei verschiedenen Temperaturen übergehen sollte. Ein Vergleich der Beobachtung mit der Rechnung ergab nun aber folgende Resultate. Es war die im Ganzen übergegangene Menge

	nach der Rechnung:	in Wirklichkeit:
bis 100°	6,97 Thle.	1,0 Thle.
„ 110°	8,24 „	2,5 „
„ 120°	8,97 „	4,8 „
„ 130°	9,77 „	7,5 „
„ 140°	11,80 „	11,5 „

Die Naphta des Gemisches destillirte somit weit später und erst bei 140° war ungefähr die rechnungsmässige Menge übergegangen.

Ein zweiter Versuch wurde mit Petroleum von 0,806 gemacht, welches durch Kochen auf dem Wasserbade seiner flüchtigsten Bestandtheile beraubt war. 90 Thle. desselben wurden mit 10 Thln. der vorerwähnten Naphta vermischt und das Gemisch der fraktionirten Destillation unterworfen. Die im Ganzen übergegangene Menge betrug

	nach der Rechnung:	in Wirklichkeit:
bis 100°	6,97 Thle.	0,9 Thle.
„ 110°	8,24 „	1,6 „
„ 120°	8,97 „	2,7 „
„ 130°	9,50 „	4,0 „
„ 140°	10,00 „	5,7 „
„ 150°	10,00 „	8,0 „
„ 160°	10,81 „	10,3 „

Bei diesem Versuche mit etwas schwererm Oel war also sogar erst bei 160° die rechnungsmässige Menge übergegangen und bei 140° erst wenig mehr als die Hälfte derselben.

Gleichwie aus der Entzündlichkeit eines Petroleum, kann somit auch aus den Ergebnissen der fraktionirten Destillation auf den Gehalt an Naphta, resp. eine Fälschung damit nicht geschlossen werden. Es bleibt somit das letzte Mittel anzuwenden, das der Bestimmung des spec. Gewichtes. Diejenigen Proben, deren Fraktion bis 140° mehr als 3 Proc. betrug, bei welchen somit eine Fälschung mit Naphta möglicherweise stattgefunden haben konnte, wurden daher einer nochmaligen Destillation in der Weise unterworfen, dass genau 10 Volumprocente abdestillirt wurden, und es wurde alsdann das spec. Gewicht des Destillats bestimmt. Es waren sechs Proben, welche hierbei in Betracht kamen; zwei andere, deren Fraktion bis 140° weniger als 3 Proc. betrug, wurden des Vergleiches halber der gleichen Bestimmung unterworfen. Es ergab sich

Spec. Gewicht des Petroleum	Fraktion bis 140°	Spec. Gewicht der ersten 10 Proc.
0,790	5,3	0,726
0,792	3,7	0,730
0,794	5,7	0,728
0,794	3,3	0,729
0,795	3,3	0,739
0,797	4,3	0,726
0,803	1,7	0,742
0,803	1,3	0,744

Die untersuchten Petrole verhielten sich somit sehr verschieden; das specifische Gewicht der abdestillirten ersten 10 Proc. lag zwischen 0,726 und 0,744. Es ist hierdurch der Beweis geführt, dass eine Anzahl der untersuchten Proben nicht unbedeutend naphtahaltig sind, wenn unter Naphta das Oel von einem specifischen Gewicht unter 0,735 verstanden wird, wie es in Amerika üblich ist. Eine andere Frage ist aber die, ob diese Petrole einen nachträglichen, absichtlichen Zusatz von Naphta erhalten haben. Die Möglichkeit, dass dies der Fall ist, liegt vor; der Beweis dafür kann aber nicht beigebracht werden. Der Gehalt an Naphta kann eben so gut von schlechter Rectifikation herrühren, da das amerikanische Erdöl von Natur fast durchweg einen weit höhern Naphtagehalt hat. So viel ist sicher, dass die vielfach aufgestellte Behauptung, das Petroleum werde in grossartiger Weise mit Naphta gefälscht, für den Cölner Markt wenigstens nicht zutreffend ist.

Was nun die Fälschung mit Schieferölen (Braunkohlentheerölen) betrifft, so ist der Nachweis derselben mit Schwierigkeiten verknüpft. Die Schieferöle sind allerdings chemisch verschieden von den Bestandtheilen des Erdöles, sie sind kohlenstoffreicher; jedoch manifestirt sich dies bei wohl gereinigten Schieferölen nicht durch eine einfache chemische Reaction. Physikalisch charakterisiren sich die Schieferöle vor den Bestandtheilen des Erdöles durch ein höheres specifisches Gewicht bei gleichem Siedepunkt. Die Anwesenheit von Schieferöl im Petroleum kann hiernach durch fraktionirte Destillation (mit überhitztem Wasserdampf, um Zersetzungen vorzubeugen), Rectifikation

der erhaltenen Fraktionen durch wiederholte Destillation zur vollkommenen Trennung der Bestandtheile nach dem Siedepunkte und Bestimmung der specifischen Gewichte der auf diese Weise isolirten Bestandtheile constatirt werden. Bei Gegenwart von Schieferöl werden die specifischen Gewichte höher ausfallen, als bei reinem, ungemischtem Petroleum. Die Untersuchung nach dieser Methode ist nun aber so umständlich, dass dieselbe bei der technischen Prüfung einer grösseren Reihe von Petrolen nicht wohl angewendet werden kann. Schon die einfache fraktionirte Destillation einer kleinen Quantität von 150 Kubikcentim. — für die Untersuchung müsste eine weit beträchtlichere Menge in Arbeit genommen werden — ist bei einer grossen Zahl von Proben sehr zeitraubend. Erhebliche Fälschungen mit Schieferölen zeigt die fraktionirte Destillation indessen ohne Weiteres; auch giebt sie im Allgemeinen für die Beurtheilung der Qualität des Petroleum einen guten Anhalt, wie sie auch eine grössere Menge von Naphta direct anzeigt. Wenig gefärbte und riechende Destillate, hoher Siedepunkt bei niedrigem specifischem Gewicht, wenig gefärbter und riechender Destillationsrückstand zeugen für eine besondere Reinheit und Güte. Gewöhnlich wird zur Erkennung der Schieferöle eine Reaktion mit Schwefelsäure benutzt; beim Schütteln mit dieser Säure sollen die Schieferöle stärker angegriffen werden, als die Bestandtheile des Erdöles. v. Weise fand dies nicht in allen Fällen bestätigt. Wohl gereinigte Schieferöle, zumal die bereits stark mit Schwefelsäure behandelten, werden nicht stärker angegriffen, als das Petroleum; anderseits wird auch schlecht gereinigtes, dunkles Petroleum von der Schwefelsäure stark afficirt. Wenn die Reaktion mit Schwefelsäure daher nicht etwa für die Anwesenheit des Schieferöles entscheidend ist, so giebt sie doch einen werthvollen Beitrag zur Beurtheilung der Güte eines Petroleum. Die Gegenwart des Schieferöles, namentlich des leichten, ist überdies wenig nachtheilig, wenn die Verbrennung in Lampen mit Rundbrennern geschieht, wie es bei uns meistens der Fall ist. Rundbrenner geben bekanntlich einen stärkeren Luftzug und gestatten deshalb auch die Verbrennung der kohlenstoffreichen Schieferöle. Die Gegenwart der mehr nachtheiligen — weil schwer verbrennlichen — Schieferöle von hohem specifischem Gewicht lässt sich aus dem Gewichte des Petroleum in Berücksichtigung des Naphtagehaltes in den meisten Fällen unschwer erkennen. Nach v. Weise's Versuchen eignet sich für die Probe mit Schwefelsäure am besten eine Säure vom specifischen Gewicht 1,53, welche sich durch Vermischen der gewöhnlichen kändlichen concentrirten Schwefelsäure mit dem gleichen Volum Wasser herstellen lässt. Wird reines Petroleum mit dieser Säure in gleichen Raumtheilen gemischt, so erscheint beim Stehen die untere Säureschicht nur hellgelb gefärbt, während das Petroleum heller geworden ist. Ist das Petroleum schlecht raffiniert, oder enthält es schlecht gereinigte Schieferöle, so wird die Säure braun bis schwarz, je nach der Menge der verunreinigenden Substanzen; das Oel selbst färbt sich dabei dunkler und setzt auf der Säure schwimmende oder an den Wänden des Mischgefässes hängende kohlige Substanzen ab. Diejenigen Petrole, welche die Schwefelsäure braun oder gar schwarz färben, können als schlecht und unbrauchbar bezeichnet werden.

Die in dieser Weise ausgeführte Untersuchung erstreckte sich auf 28 Petroleumproben aus Cölner Handlungen. Nur wenige dieser Proben konnten in jeder Beziehung gut genannt werden; nahezu die Hälfte war schlecht. Fälschungen mit Braunkohlentheerölen kommen vor, aber vereinzelt; Stark naphthahaltige Petrole sind nicht selten, und nur wenige entsprechen dem amerikanischen oder englischen Gesetze bezüglich der Entzündlichkeit. Trotzdem sind Entzündungen oder Explosionen selten. Das Publikum ist mit den Eigenschaften des Petroleum besser vertraut geworden und hat gelernt, mit diesem gefährlichen Material sachgemäss und vorsichtig umzugehen. Auch dürften die besser construirten Lampen dazu beitragen, dass Explosionen seltener geworden sind, und das Brennen selbst leicht entzündlicher Petrole gestatten. Hierzu kommt noch, dass das Petroleum an der Luft rasch die flüchtigsten Bestandtheile abdunstet und an Entzündlichkeit erheblich einbüsst. Absolut nothwendig erscheint es nichts desto weniger, an einer gewissen Bedingung zur Beseitigung jeder Gefahr festzuhalten. Die Entzündungsfähigkeit in unmittelbarer Berührung mit der Flamme eines brennenden Körpers kommt dabei zunächst nicht in Betracht. Das Publikum weiss, dass eine solche Berührung vermieden werden muss. Die meisten im Handel gehenden Petrole entzünden sich in solchem Fall bei Temperaturen, welche im Sommer von der herrschenden Temperatur leicht übertroffen werden. Wollte man aus dem Grunde diese Petrole von dem Consum ausschliessen, so müsste man auch auf das Brennen von Spiritus verzichten.

Durchaus unerlässlich aber ist die Bedingung, dass das Petroleum von einer in gewisser Entfernung befindlichen Flamme nicht Feuer fange, und dass es bei dem Wärmegrade, welchen es in einer gut construirten Lampe durch Strahlung und Leitung der Wärme der Flamme erlangt, nicht so viel Dampf entwickle, dass eine Entzündung oder Explosion eintreten kann. Diese Betrachtung führt auf die Untersuchung der Spannung der sich aus dem Petroleum bei einem solchen Wärmegrad entwickelnden Dämpfe und es scheint, dass in dieser Richtung die beste Methode zur Prüfung des Petroleum zu suchen ist. Ein Apparat für diese Bestimmung der Dampfspannung ist von Urbain und Salleron in Paris construiert worden <sup>1)</sup>. Wenn hiernach die beste Methode nicht in der directen Prüfung der Entzündlichkeit zu sehen ist, so kann doch als erfahrungsmässig feststehend angenommen werden, dass ein Petroleum, welches, auf 33° C. erwärmt, in unmittelbarer Berührung mit einem brennenden Körper sich nicht sofort entzündet und anbrennt, genügende Garantien für ein gefahrloses Brennen bietet. An dieser Bedingung wird daher festzuhalten sein. Dabei muss ein gutes Petroleum noch folgende Eigenschaften haben: 1. Die Farbe soll weiss oder hellgelb und bläulich schimmernd sein. Stark gelbe Farbe deutet auf schlechte Reinigung oder Beimischung von ordinärem Schieferöl. 2. Der Geruch soll schwach und nicht unangenehm sein. 3. Das specifische Gewicht, bei 15° C. bestimmt, soll nicht unter 0,795 und nicht höher als 0,804 sein. War die Wägung

---

1) Vergl. Jahresbericht 1866 p. 671.

mit einem gläsernen Aräometer bei einer andern Temperatur vorgenommen, so kann die Reduktion auf die Normaltemperatur nach der Formel  $S = St + \frac{2}{3}(t - 15)$  vorgenommen werden. In dieser Formel bedeutet  $t$  die Temperatur, bei welcher die Wägung geschah,  $St$  das bei dieser Temperatur an dem Aräometer abgelesene Gewicht,  $S$  das specifische Gewicht bei  $15^{\circ}\text{C}$ . 4. Mit Schwefelsäure von dem specifischen Gewicht 1,53 in gleichen Raumtheilen geschüttelt, soll das Petroleum diese Säure nur hellgelb färben, selbst aber dabei noch heller werden. Ein Petroleum, welches diesen Bedingungen entspricht und die geforderte Entzündungstemperatur hat, wird fast in allen Fällen völlige Garantie für ein gutes gefahrloses Brennen bieten. Die Prüfung durch Analyse oder selbst durch directen Brennversuch ist, schon wenn nur eine kleine Anzahl von Fässern vorliegt, nicht füglich ausführbar, da fast jedes Fass ein anderes Petroleum enthält und daher jener umständlichen Untersuchung besonders unterworfen werden müsste.

**Torpedos bei Oelbrunnen.** Vor einiger Zeit fand ein gewisser Roberts, dass durch Abfeuern von Pulverladungen oder anderen Sprengmitteln die Ergiebigkeit von Erdölbrunnen, welche wenig Oel lieferten, vermehrt werden könne. Er nahm auf seine Methode ein Patent, dessen Gültigkeit feststeht. Der nachstehende Auszug aus dem *Scientific American* <sup>1)</sup> giebt Näheres darüber an. Nachdem in das Bohrloch eine wasserdichte Patrone, mit Schiesspulver oder anderen Sprengmitteln gefüllt, eingelassen worden ist, bis sie sich in den ölführenden Schichten befindet, wird das Bohrloch mit Wasser gefüllt (falls dies nicht schon der Fall ist), so dass der Effect der Explosion sich auf das Gestein in unmittelbarer Umgebung der Patrone beschränkt, den übrigen Theil des Bohrloches aber nicht wesentlich beeinflusst. Das Abfeuern der Patrone erfolgt in irgend einer der bekannten Methoden, und, wie der Augenschein lehrt, in den meisten Fällen mit dem Erfolge, dass sich der Ausfluss des Oeles bedeutend vermehrt. Die Theorie des Erfinders ist, dass sich das Erdöl in Blasen oder Spalten des Gesteines der Oelregionen, meist der zweiten oder dritten Sandsteinschicht befinde, welche von verschiedener Gestalt und unregelmässig vertheilt sind. Ein Bohrloch kann deshalb sehr leicht keine derselben treffen, und daher kein Oel liefern, wenn es auch nahe daran vorbei geht, oder es kann nur enge Spalten berühren, und nur kleine Oeffnungen in benachbarte Oelräume machen, in welchen Fällen dasselbe wenig ergiebig ist, auch diese Oeffnungen sich leicht verstopfen. Der Torpedo aber räumt die Hindernisse weg, und das Oel ist nun im Stande, das Bohrloch zu erreichen.

### Paraffin.

J. Galletly <sup>2)</sup> berichtet über ein Paraffin von hohem Schmelzpunkte. Er erhielt es beim Darstellen von Paraffinöl aus Boghead Kohle.

<sup>1)</sup> *Scientif. American* 1871 p. 302; *Polyt. Centr.* 1871 p. 1046.

<sup>2)</sup> J. Galletly, *Chemic. News* 1871 Nr. 621 p. 187; *Berichte der deutschen chem. Gesellschaft* 1871 p. 866.

Es hat grosse Aehnlichkeit mit Bienenwachs, doch ohne dessen muschligen Bruch, ist krystallinisch, schmilzt bei 80° und siedet bei kaum geringerem Grade als der Rothglühhitze. Es kann destillirt werden, doch wird ein Theil dabei in flüssige Kohlenwasserstoffe umgewandelt. Seine Löslichkeit in Benzol ist sehr gering; es scheint, dass die Löslichkeit der Paraffine mit dem Steigen ihrer Schmelzpunkte abnimmt —

Schmelzpunkt des Paraffins	100 Kubikcentim. rektif. Benzol lösen bei 18°
35,0° . . . . .	133,0 Grm.
49,6 . . . . .	6,0 "
52,8 . . . . .	4,7 "
65,5 . . . . .	1,4 "
80,0 . . . . .	0,1 "

Zur Ermittlung des Schmelzpunktes von Paraffin hat der Verein für Mineralölindustrie in Halle anstatt der früher <sup>1)</sup> beschriebenen Methode, die in der Praxis wenig oder gar keinen Eingang gefunden hat, die folgende <sup>2)</sup> angenommen. Ein kleines mit Wasser gefülltes Becherglas von circa 70 Millim. Höhe und 40 Millim. Durchmesser wird bis ungefähr 70°C. erwärmt und auf das erwärmte Wasser ein kleines Stückchen des zu untersuchenden Paraffin geworfen, so gross, dass es nach dem Zusammenschmelzen ein rundes Auge von etwa 6 Millim. Durchmesser bildet. Sobald dasselbe flüssig ist, wird in das Wasser ein Celsius-Thermometer von der durch den Mineralölverein festgestellten Einrichtung so tief eingetaucht, dass das längliche Quecksilbergefass des Thermometers ganz von Wasser bedeckt wird. In dem Augenblicke, wo sich auf dem Paraffinauge ein Häutchen bildet, wird der Schmelz-, resp. Erstarrungspunkt an der Scala des Thermometers abgelesen. Während dieser Operation muss das Becherglas durch eine Umgebung von Glastafeln sorgfältig vor Zugluft geschützt werden und darf der Hauch des Mundes beim Beobachten der Scala das Paraffinauge nicht treffen. Hierbei wird allerdings eigentlich der Erstarrungs- und nicht der Schmelzpunkt des Paraffins ermittelt, doch kann dies ohne Gefahr geschehen, da einmal Schmelz- und Erstarrungspunkt überhaupt nicht weit von einander entfernt liegen und es andererseits für praktische Zwecke weniger darauf ankommt, den Schmelzpunkt absolut richtig zu bestimmen, als eine Methode für die Ermittlung zu besitzen, welche leicht anwendbar ist und genügend genaue Resultate giebt.

Ozokerit wird bekanntlich schon an mehreren Orten, namentlich in Oesterreich, auf Paraffin <sup>3)</sup> verarbeitet. Ganz neuerdings ist die Verarbeitung dieses Stoffes zu Kerzen durch G. Siemssen und die Gebr. Field (darunter der Constructeur des bekannten Fieldkessels) <sup>4)</sup> auch in England ein-

1) Jahresbericht 1868 p. 739.

2) Journ. für Gasbeleuchtung 1871 p. 688; Dingl. Journ. CCII p. 193; Polyt. Centralbl. 1871 p. 1586; Chem. Centralbl. 1871 p. 772; Deutsche Industriezeit. 1871 p. 415.

3) Jahresbericht 1855 p. 415; 1858 p. 581; 1862 p. 687; 1865 p. 745; 1867 p. 736.

4) G. Siemssen und F. Field, Deutsche Industriezeit. 1871 p. 175; Polyt. Centralbl. 1871 p. 863; Berg- und hüttenmänn. Zeit. 1871 p. 442 und 564.

geführt und dazu eine bedeutende Fabrik in Battersea angelegt worden. Die hier angewendete Arbeitsmethode ist folgende. 40 bis 60 Ctr. Rohmaterial werden in Behältern, durch welche Dampfrohren gehen, eingeschmolzen; die geschmolzene Masse lässt man in darunter befindliche Retorten laufen, in denen sie theils durch Dampf, theils durch directe Erhitzung der Retorteböden bei sehr hoher Temperatur abdestillirt wird. Das Destillat läuft aus den Vorlagen in Formen, wo es zu einer mit Oel getränkten Paraffinmasse erstarrt, die in hydraulischen Pressen gepresst wird. Die Presskuchen werden wieder eingeschmolzen und aus dem Schmelzgefässe durch eine Dampf-pumpe in Kessel geschafft, in denen die Masse mit Schwefelsäure behandelt wird. Diese Kessel sind mit Dampfmantel und mechanischen Rührapparaten versehen; nachdem man die Masse hat absetzen lassen, wird dieselbe aus dem Boden der Kessel in Gefässe abgezogen, in denen sie durch Erhitzung von unten nochmals erhitzt wird, und aus diesen endlich in die Formen abgelassen. Sie bildet dann ein hartes, weisses Wachs, dessen Schmelzpunkt bei  $60^{\circ}$  C. liegt und das behufs Verarbeitung zu Kerzen an eine andere Fabrik abgegeben wird. Theilweise wird die Masse nach dem Behandeln mit Schwefelsäure auch mit heissem Wasser ausgewaschen und nach Entfernung desselben wiederholt durch Knochenkohle filtrirt. Die Fabrik soll musterhaft eingerichtet sein, namentlich ist die Handarbeit wo nur irgend thunlich durch maschinelle ersetzt und sind gegen Feuersgefahr die umfassendsten Vorsichtsmaassregeln getroffen. Der Dampf für die Maschinen und für die Dampfheizung wird durch zwei Field'sche Kessel von je 30 Pferdekraften erzeugt und wegen der hohen Temperatur, die in den Retorten nöthig ist, durch eine besondere Feuerung stark erhitzt. Die übelriechenden Gase, die sich aus den Waschwässern und verschiedenen Abfällen entwickeln, werden in den Kesselschornstein eingeleitet<sup>1)</sup>.

J. J. Coleman<sup>2)</sup> empfiehlt ein Gemisch von 0,5—5 Proc. Kautschuk mit Paraffin zur Bereitung von Kerzen, welche der Einwirkung von Sonnenwärme besser widerstehen als die aus reinem Paraffin dargestellten Kerzen.

## L a m p e n.

Eine Signallampe, welche sich Holmes<sup>3)</sup> (in England) patentiren liess, besitzt die Eigenthümlichkeit, dass sie sich selbst anzündet, unfähig ist, Feuer zu verbreiten, während ihr Licht äusserst glänzend ist und lange andauert, und ihre Flamme durch Wasser oder andere Mittel nicht ausgelöscht werden kann. Die Lampe besteht aus einem zinnernen cylindrischen Gefäss

---

1) Ueber die Paraffine und Ozokerite auf der Londoner internationalen Ausstellung des Jahres 1871 erstattet F. A. Abel einen Bericht. Vergl. Monit. scientif. 1871 p. 715.

2) J. J. Coleman, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1871 p. 812; Polyt. Centralbl. 1871 p. 1442.

3) Holmes, Engineer 1871 July p. 20; Dingl. Journ. CCII p. 203; Polyt. Centralbl. 1871 p. 1385; Deutsche Industriezeit. 1871 p. 368.

mit kegelförmiger Spitze, welches unten mit einem 6 Zoll langen Rohre versehen ist. Dieses zinnerne Gefäss wird in allen seinen Theilen mit Stücken von Phosphorcalcium (Calciumphosphid) gefüllt und dann luftdicht verlöthet, wonach es sich jahrelang hält. Will man die Lampe in Gebrauch nehmen, so schneidet man die Spitze des Kegels mit einem Messer ab und bringt am Ende des Bodenrohres eine Oeffnung an. Stellt man nun die Lampe in Wasser, so dringt dieses durch das Rohr in das Gefäss, kommt in demselben mit dem Phosphorcalcium in Berührung und wird durch dasselbe zersetzt, indem sich Phosphorwasserstoffgas bildet, welches in grosser Menge entwickelt wird, aus der durch das Wegschneiden der Spitze des Kegels entstandenen Oeffnung entweicht und im Contact mit der atmosphärischen Luft sich entzündet und verbrennt.

Von Bergassessor J. Ditges<sup>1)</sup> werden Andeutungen gegeben zur Construction einer Sicherheitslampe, welche erlöschen würde, sobald sich schlagende Wetter in gefährvoller Weise angesammelt haben. Durch einige Skizzen wird das Princip derselben verdeutlicht. Die den Docht haltende Dülle ist nämlich von einem Metallstreifen umgeben, welcher aus 2 bei Erhitzung sich verschieden ausdehnenden Metallen oder Metallegirungen zusammengesetzt ist und von einem Träger an der einen Seite festgehalten wird. An der dem letztern entgegengesetzten Seite nimmt das stärker sich ausdehnende Stück des Metallstreifens die innere Ringseite, das andere die äussere Ringseite ein. Bei einem gewissen Grad der Erhitzung wird in Folge der verschiedenen Ausdehnungen der beiden Metalle der Ring sich öffnen und so viel Raum geben, dass der Arm eines Winkelhebels durch den gebildeten Schlitz hindurchgeht und der am andern längern Hebelarm befindliche Deckel vermöge des ihm nach der Seite der Flamme gegebenen Uebergewichts niederfällt und die Lichtflamme auslöscht.

Lampendocht. Da der Docht einer brennenden Lampe stets in die Oelflüssigkeit reichen muss, so geht bei der jetzigen Gebrauchsweise stets ein Stück des eben zu kurz gewordenen Dochtes verloren. Diesen Uebelstand will J. Farrell<sup>2)</sup> dadurch vermeiden, dass er von dem vollen Dachte ein oder zwei ganz schwache Saugfäden herabgehen lässt, welche das Aufsteigen der Oelflüssigkeit vermitteln.

Keiser und Schmidt<sup>3)</sup> geben Details über die Anwendung des elektrischen Lichtes bei der Feier des Truppeneinzuges in Berlin (am 16. Juni 1871).

### Gasbeleuchtung.

Im vorigen Jahre<sup>4)</sup> veröffentlichten wir die Beschreibung und Abbildung einer stehenden Oelgasretorte, welche der Besitzer der Mineralöl- und

1) J. Ditges, Berg- und hüttenmänn. Zeit. 1871 p. 113.

2) J. Farrell, Scientif. American 1871 Septbr. p. 195; Dingl. Journ. CCH p. 194; Deutsche Industriezeit. 1871 p. 468.

3) Keiser und Schmidt, Dingl. Journ. CC p. 503; Polyt. Centralbl. 1871 p. 1048.

4) Jahresbericht 1870 p. 722.



Paraffinfabrik Rehmsdorf bei Zeitz, B. Hübner, construirt hatte. Auf der 8. Versammlung des Vereins für Mineralölindustrie zu Halle, über die uns ein Bericht in Separatabdruck mitgetheilt wurde, bemerkte nun Hübner <sup>1)</sup>, dass zur Vergasung der Stoffe, welche die Mineralöl-Industrie bietet, die stehende Retorte, wie er solche zu diesem Zwecke construirt habe und seit etwa  $\frac{3}{4}$  Jahren in der Fabrik Rehmsdorf in Anwendung bringe, am geeignetsten sein dürfte. Die Einrichtung derselben weicht von der früher veröffentlichten nur insofern vortheilhaft ab, als bezüglich des Einhängerohres ein Uebelstand vermieden ist, der darin bestand, dass beim Herausnehmen jedesmal die Verschraubung zwischen der Retorte und der Vorlage gelöst werden musste. Die zur Condensation, Leitung und beim Verbrauch des Paraffinöl-Gases anzuwendenden Apparate können genau dieselbe Einrichtung haben, wie diejenigen, welche bei der Steinkohlengas-Fabrikation Verwendung finden; die Apparate zur Kühlung der Vergasungsprodukte brauchen jedoch weniger umfangreich zu sein, da bei der Verarbeitung von Paraffinöl nicht wie bei der von Steinkohlen Wasserdämpfe mit zu verdichten sind; Reinigungsapparate und Exhaustoren können bei der Paraffinölgasfabrikation ganz fortfallen. Schon in Folge davon werden Anlagen zur Darstellung von Gas aus Paraffinöl billiger werden als solche zur Gewinnung von Steinkohlengas, insbesondere aber aus dem Grunde, weil gut und zweckmässig bereitetes Paraffinölgas eine mindestens dreifach so grosse Leuchtkraft hat wie das Steinkohlengas. Um gleiche Lichtmengen zu erzeugen gebraucht man also bei der Fabrikation und dem Verbrauch von Paraffinölgas Anlagen von dreimal geringerem Umfange, als bei der von Steinkohlengas. Von den Produkten, welche die Mineralölfabrikation liefert, können als zur Gasfabrikation geeignet nur die Braunkohlentheere selbst und die rohen und halbrohen schweren Oele daraus, insbesondere also die Paraffinöle angesehen werden. Rohe leichte Oele und rohes Paraffin, ebenso gereinigte Produkte jeder Art aus dem Theer bilden für die Gasfabrikation ein zu theures Material; das sogenannte rohe Kreosot der Mineralöl-Fabriken, die sogenannten letzten Centner, die bei den Destillationen und Rektifikationen des Braunkohlentheeres und der Fabrikate daraus von den Blasen gewonnen werden, sind nicht ergiebig genug und verschlechtern Theer und Paraffinöle in dem Maasse als sie diesen zugesetzt werden. Allenfalls lassen sich diese Produkte bei billigem Preis in der Nähe des Gewinnungsplatzes, wo sie durch kostspielige Frachten nicht vertheuert werden, vergasen oder für die Beleuchtung der eigenen Fabriken benutzen. Dagegen eignen sich sämmtliche Braunkohlentheere und Paraffinöle in dem Zustande, wie sie bei der Paraffinfabrikation abfallen, wenn sie sonst nur von fremden nachtheiligen Beimischungen frei gehalten werden, fast gleich gut zur Fabrikation des Oelgases. Die Differenzen in den Ausbeuten aus den verschiedensten Fabrikaten dieser Art sind nicht grösser als die, welche sich bei verschiedenen Arbeiten mit ein und demselben Material unter gleichen Arbeitsverhältnissen ergeben. Je nachdem die Temperatur bei der

1) B. Hübner, Mittheil. des Vereins für Mineralölindustrie 1871 und Deutsche Industriezeit. 1871 p. 444; Polyt. Centralbl. 1872 p. 190.

**Vergasung** eine höhere oder niedrige war, wurden aus den verschiedenen in Rede stehenden Materialien grössere oder geringere Quantitäten Gas gewonnen, aber bei annähernd gleichen Temperaturen auch immer annähernd gleich grosse Quantitäten. Es ist bekannt, dass in Bezug auf die Ausbeute die günstigsten Resultate durch die Vergasung bei möglichst hohen Temperaturen erzielt werden und umgekehrt die ungünstigsten bei relativ niedrigen Wärmergraden; trotzdem ist wie durch das weiter unten Folgende nachgewiesen wird, das Arbeiten bei zu hohen Temperaturen nicht vortheilhaft.

Auch hinsichtlich der Qualität gleichen sich im Wesentlichen die aus verschiedenen Braunkohlentheeren und Paraffinölen bei annähernd gleichen Temperaturen und unter sonst gleichen Verhältnissen gewonnen Gase. Die Bestandtheile desselben sind wie die des rohen Steinkohlengases 1) Licht gebende, 2) verdünnende und 3) verunreinigende. Die ersteren sind die sogenannten höheren, schwereren Kohlenwasserstoffe und Kohlenwasserstoffdämpfe, die verdünnenden sind das Grubengas oder leichte Kohlenwassergas, ferner Wasserstoffgas und Kohlenoxyd. Als verunreinigender Bestandtheil fand sich in den Paraffinöl- und Braunkohlentheer-Gasen nur Kohlensäure und zwar in nicht grösseren Mengen als sie auch im gereinigten Steinkohlengas noch vorkommen. Selten wurden über  $\frac{1}{2}$  Proc., in äusserst wenigen Fällen aber bis 1 Proc. davon nachgewiesen. Schwefelverbindungen, insbesondere Schwefelwasserstoffgas, die unangenehmen Beimengungen des rohen Steinkohlengases, fehlen im Paraffinölgas gänzlich, und deshalb sowie wegen des äusserst geringen Gehaltes an Kohlensäure brauchen, wie schon erwähnt, die Paraffinölgase gar nicht gereinigt zu werden. Wenn auch noch nicht festgestellt ist, in welchen Quantitäten die einzelnen Licht gebenden und verdünnenden Gase in dem ganzen die Paraffinölgase bildenden Gemenge vorhanden sind, so beweisen doch spezifisches Gewicht und Leuchtkraft derselben, dass ihr Gehalt an den besonders werthvollen schweren Kohlenwasserstoffen viel grösser ist, als der des Steinkohlengases und um so mehr, je niedriger die Temperaturen waren, bei denen die Fabrikation von statten ging. Bei höheren Temperaturen (in der Weissglühhitze) zerfallen die schweren Kohlenwasserstoffe in Kohlenstoff (Russ) und leichtere verdünnende Kohlenwasserstoffe und Wasserstoff. Eine in dieser Beziehung mangelhafte Vergasung charakterisirt sich allemal durch starke, oft zu Verstopfungen Veranlassung gebende Russbildung in den Gasabzugsröhren. — Je grösser der Gehalt des Gases an schweren Kohlenwasserstoffen ist, desto höher ist dessen spezifisches Gewicht. Nun wechselt dasselbe beim Steinkohlengas zwischen 0,36 bis 0,65 je nach der Qualität der zu seiner Darstellung verwendeten Kohlen und nach der Sorgfalt, die bei der Arbeit verwendet wurde; das des Paraffinölgases fand sich je nach der Temperatur, die bei der Vergasung zur Anwendung kam, bei einer grossen Reihe von Versuchen von 0,70 bis 0,92. Der Schwere entsprechend wächst die Leuchtkraft eines Gases mit seinem Gehalt an schweren Kohlenwasserstoffen. Während gutes Steinkohlengas pro Kubikfuss und Stunde nur eine Leuchtkraft von  $2\frac{1}{2}$  bis 3 Normalwallrathkerzen besitzt, beläuft sich die vom Paraffinölgas, in zweckmässig construirten Brennern verbrannt, auf 6 bis 12 derselben Kerzen, wieder je nachdem das Gas

bei einer höhern oder niedrigeren Temperatur gewonnen ist und in Folge dessen weniger oder mehr von den schweren, Lichtgebenden Kohlenwasserstoffen enthält. Die specifischen Gewichte und die Leuchtkraft des rohen und gereinigten Paraffinölgases wurden übrigens zumeist gar nicht oder wenigstens nicht erheblich verschieden gefunden, wodurch ebenfalls der Beweis geliefert wird, dass der Gehalt an der specifisch sehr schweren und die Leuchtkraft eines Leuchtgases beeinträchtigenden Kohlensäure nur ein sehr unbedeutender sein kann.

Am vorteilhaftesten erscheint es, die Gasproduktion derart zu leiten, dass aus dem Centner Paraffinöl 900 bis 1000 Kubikfuss Gas gewonnen werden. Bei dieser Ausbeute ergeben sich, wenn man die Anzahl der erzielten Kubikfusse Gas mit der Lichtstärke desselben multiplicirt, die günstigsten Zahlen. Bei geringerer Produktion pro Ctr. Oel erhält man ein stärker, bei grösserer ein minder stark leuchtendes Gas als bei der obengedachten Ausbeute; in beiden Fällen ergibt das Produkt an Ausbeute und Lichtstärke eine niedrigere Zahl, als bei der Ausbeute von 900 bis 1000 Kubikfuss, besonders niedrig und ungünstig aber gestaltet sich diese bei einer Ausbeute von über 1000 Kubikfuss hinaus. Je niedriger die Temperatur, die man bei der Arbeit giebt, desto weniger, jedoch desto stärker leuchtendes Gas wird unter sonst gleichen Verhältnissen erzielt, je höher diese, desto mehr, aber desto weniger leuchtendes Gas. Die starke Russbildung bei sehr hohen Temperaturen zeugt für nachtheilige Zersetzungen, deren Folge einerseits Vergrösserung des Volums, anderseits eine unverhältnissmässig grosse Minderung der Leuchtkraft ist. Durch wenige Versuche wird sich praktisch die Temperatur feststellen lassen, bei der man eine Ausbeute von 900 bis 1000 Kubikfuss pro Ctr. Oel gewinnt. Bei dieser Ausbeute wurde als Mittel die Leuchtkraft des Gases zu circa 8 Lichtstärken gefunden. Abgesehen davon, dass man bei der Ausbeute von 900 bis 1000 Kubikfuss Gas pro Ctr. Oel bei der Verbrennung desselben das meiste Licht erzielt, dürfte sich diese Produktion auch noch aus anderen Gründen als die geeignetste empfehlen. Einmal wird die stärkere Leuchtkraft des Gases bei geringerer Produktion, wenn sie die von 8 Lichtstärken überschreitet, sich in der Praxis nie eine solche Geltung verschaffen, dass dadurch der Nachtheil der geringern Produktion ausgeglichen werden könnte, dann aber werden die mit dem Betriebe jeder Gasanlage verknüpften Verluste um so empfindlicher, je geringer die Ausbeute und je theurer in Folge dessen das Gas ist. Für die Erzielung eines guten Resultates scheint es ferner wichtig, dass man die Vergasungsretorte nicht zu weit nimmt, weil sonst die Oeldämpfe, die entfernter von deren glühenden Wandungen ihren Weg nehmen, nicht Hitze genug zur Zersetzung bekommen. Sogenannte Zersetzungsrohre scheinen dagegen überflüssig, wenn man die Vergasungsretorte selbst nicht zu kurz nimmt. Unter 7 bis 8 Fuss Länge sollte man nicht wählen. Greift man dennoch zu Zersetzungsrohren, so müssen sie wenigstens genau dieselbe Temperatur haben, wie die Retorte selbst. Bei höherer Temperatur werden die Gase nachtheilig verändert, bei niedrigerer sind die Rohre zwecklos. Von Vortheil bei der Paraffinölgasfabrikation hat sich ein kleiner Druck in der Retorte gezeigt, wie er durch eine geringe by-

draulische Sperrung von etwa  $\frac{1}{2}$  Zoll hervorgebracht wird. Er bedingt offenbar ein längeres Verweilen der Oeldämpfe in der Retorte und in Folge davon eine zweckmässigere Zersetzung derselben. Beim Arbeiten ohne jeglichen Druck wird zwar ein höher leuchtendes Gas als beim Arbeiten unter Druck erzielt, aber die Ausbeute ist selbst unter sonst gleichen Arbeitsverhältnissen nicht unbedeutend geringer.

Ueber die Fabrikation von Petroleum- und Kohlenölgas liegen Mittheilungen von Rouillé<sup>1)</sup>, Edgerton<sup>2)</sup> und Wilson<sup>3)</sup>.

Schon wiederholt sind Versuche gemacht worden, Traubentresters auf Leuchtgas zu verwerthen<sup>4)</sup>. Nach einer Mittheilung im Verein pfälzischer Gasfachmänner ist nun jetzt in Cochem a. d. Mosel ein von Gasingenieur F. Ilgen<sup>5)</sup> (in Grünstadt) angegebenes Verfahren zur Vergasung der auf Branntwein ausgenutzten Traubentrester eingeführt, welches in Folgendem besteht. Die Trester werden in einer Grube fest eingetreten und darauf mit Brettern belegt, die man mit Steinen beschwert; dadurch bleiben sie vor dem Zusammenfaulen und Schimmeln geschützt, welches beides das Material verdirbt. Durch Befeuchten mit heissem Wasser und starkes Auspressen mittelst einer hydraulischen Presse gewinnt man fast allen in den Trestern enthaltenen Weinstein. Die auf diese Weise erhaltenen Presskuchen werden scharf getrocknet und dann vergast. Man erhält je nach der Temperatur, bei der man destillirt, mehr oder weniger Gas, aber stets von besserer Leuchtkraft wie gewöhnliches Kohlengas, und einen kohligen Rückstand, der als Filtrirkohle, Pulverkohle, oder auch als Material zur Darstellung einer werthvollen schwarzen Farbe vortheilhaft verwendet werden kann. Je niedriger die Temperatur ist, bei der die Vergasung stattgefunden, um so werthvoller ist der kohlige Rückstand als schwarzes Farbmaterial. Das Ausziehen der ausgegasten Chargen aus den Retorten muss rasch geschehen, damit möglichst wenig Tresterkohle verbrennt. Man zieht den glühenden Retorteninhalt in einen vorgestellten Wasserkasten, worin sich die Kohle löschet. Das sehr kalireiche Löschwasser wird auf flachen Pfannen mittelst der abgehenden Hitze eines Retortenofens eingedampft, wodurch man fast kostenlos eine sehr gute Potasche erhält. Zur Bereitung des „Frankfurter Schwarz“ wird die gewonnene Tresterkohle mit kalter concentrirter Salzsäure angesäuert und dann mit reinem Wasser ausgewaschen. Das Waschwasser enthält ausser etwas freier Salzsäure hauptsächlich Chlorcalcium und saure phosphorsaure Kalkerde in Lösung und kann durch Eindampfen in trocknes Dungsaltz umgewandelt werden. — Die so präparirte Tresterkohle wird nun in einer Farbmühle (mit 45 bis 60 Umdrehungen des Läufers pro Minute) aufs Feinste nass gemahlen. Ein Mahlgang, zu dessen Betrieb 1 Pferdekraft hinreicht, liefert innerhalb 24 Stunden 90 bis 100 Pfund gemahlene schwarze Farbe,

1) Rouillé, Monit. scientif. 1871 p. 555.

2) Edgerton, Chem. Centralbl. 1871 p. 419.

3) Wilson, Engineering 1871 p. 320; Polyt. Centralbl. 1871 p. 634.

4) Jahresbericht 1867 p. 758.

5) F. Ilgen, Deutsche Industriezeit. 1871 p. 502.

die man in einen Schlammkasten ablässt, von wo sie zum Trocknen in flache Gefässe gebracht wird. Die sich dabei auf der Oberfläche bildende graue Rinde wird durch Abbürsten und Wegblasen entfernt.

Die Reinigung des Trestergases ist dieselbe, wie für Holzgas. Es bildet sich beim Vergasen der Trester reichlich Ammoniakwasser von 7° B., während Kohlenwassergas meist nur eine Stärke von 5° B. hat. Der dabei gewonnene Theer ist von brauner Farbe, und zeigt grosse Aehnlichkeit mit Holztheer, wenigstens was Farbe und Geruch anbelangt. Traubenkerne, für sich vergast, liefern bis zu 700 Kubikfuss Gas von sehr guter Leuchtkraft pro Ctr. Beschickung. Von 1 Ctr. gut getrockneter Trester erhält man 500 bis 600 Kubikf. gutes Leuchtgas, 28 bis 30 Pfund Tresterkohle, 3 Pfund Theer und 12 bis 15 Pfund starkes Ammoniakwasser, ausserdem aber noch durch die weiteren Verarbeitungen ca. 2½ bis 3 Pfund Weinstein und ein noch unbestimmtes Quantum Potasche und Dungsaltz. Statt den Weinstein als solchen aus den Trestern zu gewinnen, kann man auch weinsauren Kalk daraus darstellen und diesen an Weinsäurefabrikanten absetzen. Man behandelt zu diesem Behufe die Trester mit Potaschenlösung, d. h. man neutralisirt das darin enthaltene saure Weinsteinaltz, wandelt es in lösliches neutrales weinsaures Kali um, aus dessen wässriger Lösung man mittelst Chlorcalcium weinsauren Kalk niederschlägt, den man durch Filtration trennt und trocknet. Das noch in Lösung befindliche Chlorkalium kann eingedampft als sogenanntes Digestivaltz an Alaun- und Salpeterfabrikanten abgesetzt werden. 1 Ctr. trockner Traubentrester liefert 5 bis 7 Pfund., Weinhefe dagegen, ebenso behandelt, 10 Pfund weinsauren Kalk. In ähnlicher Weise wie die Traubentrester dürften sich noch andere, zum Theil ziemlich werthlose Materialien zur Gewinnung von Leuchtgas und schwarzer Farbe (bez. Filtrir- und Pulverkohle) eignen, wie z. B. knorriges Rebholz, das verkohlt und gemahlen das sogen. Rebholzwasserschwarz darstellt, ferner getrocknete Weinhefe, deren feine Kohle als Drusenschwärze in den Handel kommt, Oelkuchen, die Pressrückstände von der Obstweinbereitung, Obstbranntweinschlempe, Roskastanien, Hopfenranken, die Samenkerne des Steinobstes, Nuss- und Mandelschalen, etc. etc.; ebenso aber auch Holz von Weiden, Pappeln, Linden, Erlen, Haselnussstäuden, vom Faulbaum, von der Traubenkirsche und vom Spindelbaum. Die genannten Hölzer liefern sämmtlich gute Pulverkohlen. Weinhefe und Oelkuchen können, da sie beide ein vorzügliches Leuchtgas liefern — erstere über 700 Kubikf. pro Ctr. — auf einer Trestergasanstalt die Stelle des Bogheadschiefers, der auf Steinkohlengasanstalten bekanntlich so gute Dienste leistet, vortheilhaft einnehmen. Aber auch der kohlige Rückstand des Boghead ist in feingemahlenem Zustande als schwarze Farbe für gewöhnliche Tünche verwendbar. Der Chemiker Tissandier<sup>1)</sup> in der Normandie stellt schon seit Jahren aus dem beim Vergasen von Obstweintrestern gewonnenen Theer durch Behandlung mit Salpetersäure eine gelbe Farbe, das sogen. Mandaringelb (*jaune mandarine*) dar. In Erpolzheim

1) Jahresbericht 1866 p. 555.

bei Dürkheim wird seit vielen Jahren ein mächtiges Braunkohlenflötz theils grubenmässig, theils durch Tagbau abgebaut; allein die geförderte Braunkohle (Lignit oder bituminöses Holz) ist als Brennmaterial so wenig beliebt, dass der Eigenthümer der Gruben auf eine anderweitige Verwendung bedacht sein musste, und diese hat er dann gefunden, indem er neuerdings die Braunkohlen verkohlt, und die dabei gewonnenen Lignitkoks theils als Filtrir- und Pulverkohle verkauft, theils auf schwarze Farbe verarbeitet. Der Lignit wird in einer grossen stehenden Retorte verkohlt, wobei die sich bildenden Gase noch heiss zum Heizen des Retortenofens verwendet werden. Es können auf diese Weise täglich 60 Ctr. Lignit vergast, resp. verkocht werden. Der Centner Lignitkoks wird mit  $2\frac{1}{2}$  fl. rhein. auf der Erpolzheimer Grube bezahlt, die Gasausbeute beträgt über 500 Kubikf. pro Ctr. Beschickung. Nach dem Angeführten wird es wol keinem Zweifel unterliegen, dass in Gegenden, wo die obengenannten Materialien in genügender Menge und zu billigem Preis zu haben sind, manche kleine Gasanstalt, die sich bei Kohlenbetrieb nur schlecht rentirt, durch Benützung von Trester, Hefe, Schlempe etc. in der angedeuteten Weise sehr rentabel gemacht werden kann. Die Fabrikanten von Frankfurter Schwarz, Rebschwarz und Drusenschwärze werden dann aber nicht mit den Gasanstalten concurriren können, welche die genannten Farben als Nebenprodukte gewinnen.

**Mischgas.** In der Provinz Sachsen hat man seit einigen Jahren an verschiedenen Orten anstatt des reinen Kohlenleuchtgases sogen. Mischgas, ein Gemisch von erstem mit Gas aus Paraffinöl, in Anwendung gebracht, um so auf verhältnissmässig billige Weise die Leuchtkraft des Gases bedeutend zu erhöhen. Man scheint aber doch nicht überall mit den Resultaten, namentlich in ökonomischer Beziehung, ganz zufrieden zu sein. So theilte kürzlich auf der Versammlung der braunschweigischen Rübenzuckerfabrikanten Ingenieur Scholz<sup>1)</sup> mit, dass in einer Zuckerfabrik, welche täglich 2000 Kubikf. Mischgas verbrauchte, in 5 Monaten 3 Paar eiserne Retorten unbrauchbar geworden seien und gab dabei über die Herstellungskosten des Mischgases einige Mittheilungen, aus welchen wir die folgende Berechnung zusammenstellen:

Kosten pr. 1000 Kubikf. Mischgas aus 20 Proc. Oelgas und 80 Proc. Steinkohlengas

200 Kubikf. Oelgas	22 $\frac{1}{2}$ Sgr.
800 " Steinkohlengas	20 "
	<hr/> 1 Thlr. 12 $\frac{1}{2}$ Sgr.

dagegen

1000 Kubikf. Steinkohlengas 25 Sgr.

Mehrkosten pro 1000 Kubikf. Mischgas 17 $\frac{1}{2}$  Sgr.

Da die Leuchtkraft des Mischgases  $1\frac{1}{2}$  Mal so gross ist, wie die des Kohlengases, so dürften seine Kosten nur 1 Thlr.  $7\frac{1}{2}$  Sgr. betragen, es stellt sich daher bei täglichem Verbrauch von 2000 Kubikf. eine Mehrausgabe von 10 Sgr. zu Ungunsten des Mischgases heraus und dieses Verhältniss

1) Scholz, Deutsche Industriezeit. 1871 p. 198.

verschlimmerte sich im vorliegenden Verbrauch noch dadurch sehr bedeutend, dass in einer Campagne 3 Paar eiserne Retorten à 40 Thlr., also in Summa 120 Thlr., verbraucht wurden, während eine Chamotteretorte 1 bis 2 Campagnen aushält und nur 25 Thlr. kostet. Jedenfalls dürfte bei dem derzeitigen hohen Preis der Paraffinöles das Mischgas nicht billiger als das gewöhnliche Steinkohlengas zu stehen kommen.

Die Londoner Gasprüfungs-Commission über die Schwefelfrage hat ihren *ersten* Bericht veröffentlicht. Die Londoner Gas-Akte von 1868 und 1869 schreibt nämlich vor, dass die Commission von Sachverständigen, welcher die Controle über das Londoner Gas übertragen ist, von Zeit zu Zeit die Werke der verschiedenen Gesellschaften besuchen soll, um die darin betriebenen Fabrikations-Verfahren zu prüfen, namentlich auch mit Bezug auf die angewendeten Reinigungsmethoden und auf die Beseitigung aller etwaigen Belästigungen der Umgebungen der Gasfabriken. Auch sollen die Sachverständigen von Zeit zu Zeit ermitteln, bis zu welchem Grade der Reinheit jede Gesellschaft ihr Gas herstellen und liefern kann, ohne dass eine Belästigung für die Nachbarschaft dadurch entsteht. Im Juli 1870 haben nun die Herren dem *Board of Trade* den ersten auf diesen Theil ihrer Thätigkeit bezüglichen Bericht abgestattet. Wir theilen hier aus demselben Folgendes mit.

Der Mangel, an welchem die Verfahrungsarten leiden, welche seither zur Befreiung des Gases von Schwefel in Vorschlag gebracht worden sind, besteht theils darin, dass durch sie zugleich die Leuchtkraft des Gases beeinträchtigt wird, theils darin, dass sie sich nur bei Laboratoriums-Versuchen, nicht aber im grossen Betriebe anwenden lassen, und zwar letzteres schon deshalb nicht, weil die Wirksamkeit der meisten Reinigungsmaterialien wesentlich von der Länge der Zeit abhängt, während welcher man das Gas mit ihnen in Berührung erhalten kann. Die Ursachen, welche für die Bildung von Schwefelverbindungen und den Gehalt des Gases an denselben maassgebenden Einfluss haben, sind noch nicht vollständig erforscht. Man kennt noch nicht einmal alle Formen, unter denen der Schwefel im Gase überhaupt vorkommt. Bei den bisherigen Untersuchungen nämlich erhält man den Schwefel niemals in der ursprünglichen Form, in welcher er im Gase existirt, sondern, nachdem das Gas verbrannt ist, in der Form von schwefliger Säure. Man sagt gewöhnlich, im Gase, wie es dem Publikum geliefert wird, komme der Schwefel einfach in Form von Schwefelkohlenstoff vor; allein die Commission hat Grund, zu vermuthen, dass daneben auch noch andere Schwefelverbindungen vorkommen. Zuverlässige Versuche über Gasreinigung im Grossen sind bisher noch wenig angestellt worden. Die Mitglieder der Commission in Verbindung mit den Ingenieuren von neun grossen Gaswerken Londons sind deshalb beschäftigt, solche Versuche nach einer einheitlichen Methode auszuführen. Zunächst hat man die Operation der Reinigung in ihren verschiedenen Stadien zu verfolgen gesucht und die Wirkungsweise der verschiedenen in Gebrauch befindlichen Methoden und Apparate bestimmt. Es haben sich schon jetzt ganz unerwartete Resultate ergeben. Was zunächst die Scrubber betrifft, so unterscheiden sich dieselben in den verschiedenen Anstalten theils

durch die Anordnung des Füllmaterial, theils durch die Anwendung verschiedener Flüssigkeiten und verschiedener Quantitäten dieser Flüssigkeiten. Die Versuche sind nun in folgender Weise angestellt worden: Ein Gasstrom wurde aus dem Eingangsrohr des Scrubbers entnommen, durch ein Gefäss mit Eisenoxyd geleitet und dadurch von Schwefelwasserstoff gereinigt, und dann auf Schwefel untersucht. Ein zweiter Gasstrom wurde aus dem Ausgangsrohr des Scrubbers entnommen und genau auf dieselbe Weise wie der erste behandelt. Folgendes ist eine Zusammenstellung der Endresultate, welche bei diesen Versuchen bis jetzt erhalten sind:

Namen der Gasanstalten	Zahl der Versuche	Gehalt an Schwefel in Grains in 100 Kubikfuss		Zunahme und Abnahme
		vor dem Scrubber	hinter dem Scrubber	
Great Central Co. . . . .	29	23,55	28,63	+ 5,06
Imperial Gas Co. — Fulham . . . .	26	21,18	20,83	— 0,35
Imperial Gas Co. — St. Pancras . . .	4	24,70	24,80	+ 0,10
Imperial Gas Co. — Shoreditch . . .	3	26,35	25,30	— 1,05
City of London Co. . . . .	3	22,86	25,41	+ 2,55
South Metropolitan Co. . . . .	5	33,03	28,98	— 4,05
Chartered Co. — Westminster . . . .	11	24,62	26,07	+ 1,45

Aus diesen Versuchen ergibt sich, dass der Theil des Schwefels, welcher ausser dem Schwefelwasserstoff noch im Gase vorhanden ist, durch den Scrubber nicht allein nicht wesentlich vermindert wird, sondern dass in der Mehrzahl der Versuche hinter dem Scrubber mehr Schwefel gefunden wurde, als vor demselben. Die Mitglieder der Commission sind geneigt zu glauben, dass diese Erscheinungen von bis jetzt unbekannten chemischen Vorgängen herrühren, durch welche ein Theil des Schwefelwasserstoffes im Scrubber umgesetzt werde.

Ähnlich waren die Resultate, welche sich bei den Reinigungsapparaten herausstellten. Auch hier fand sich in dem Gas, welches die Reiniger verlassen hatte, mehr Schwefel (abgesehen vom Schwefelwasserstoff), als in demjenigen, welches die Reiniger noch nicht passirt hatte. In einer der grössten Anstalten, wo sowol mit Eisenoxyd als mit Kalk gereinigt wird, ergaben sich aus den Beobachtungen während eines Monats folgende Resultate: Es betrug der Gehalt an Schwefel in 100 Kubikfuss Gas

im Eingangsrohr zu den Reinigern	21,13 Grains	} Zunahme 8 Grains = 37 Proc.
im Ausgangsrohr der Eisenreiniger	29,13 „	
im Ausgangsrohr der Kalkreiniger	28,46 „	

Dass für die Reinigung des Gases von Schwefel im Allgemeinen der Kalk dem Eisenoxyd vorzuziehen ist, wird durch die Versuche der Commission bestätigt.

Nicht ohne Einfluss auf den Schwefelgehalt des Gases sind auch die Gasbehälter. Kirkham von der *Imperial Company* fand in einigen seiner Gasbehälter auf dem Wasser eine dicke Oelschicht schwimmend, und bei der



Analyse fand er, dass dieselbe einem bedeutenden Gehalt an Schwefel besaß. Solche Oelrückstände bilden sich durch Condensation aus dem Gase; beim Aufsteigen der Glocke bleibt ein Theil des Oeles an den vertikalen Wänden haften, und bei heissem Wasser verdunstet dasselbe, und die schwefelhaltigen Dämpfe mischen sich mit dem Gas. Ein heisser Tag giebt demnach bei alten Gasbehältern, wo sich diese Oelrückstände bilden, Veranlassung zu einer Vermehrung des Schwefelgehaltes im Gase. Es kommen Fälle vor, dass man im Gas aus den Gasbehältern sogar Spuren von Schwefelwasserstoff findet,

wenn auch das Gas vollständig rein in die Gasbehälter hinein geliefert worden ist, und in solchen Fällen ist constatirt, dass eine geringe Menge Schwefelwasserstoff, welchen das Wasser des Gasbehälters gierig absorbiert, im Stande ist, das durchgehende Gas auf längere Zeit, oft Wochen lang, zu verunreinigen.

Die Schwefelmengen, welche sich bei der Controle des von den drei Londoner Gasgesellschaften „Central“, „City“ und „Chartered“ gelieferten Gases seit 1864 im Jahresdurchschnitt gefunden haben, sind folgende:

Jahr	Great Central Co.			City Co.			Curtain Road			Chartered Company			Westminster		
	Max.	Min.	Mittel	Max.	Min.	Mittel	Max.	Min.	Mittel	Max.	Min.	Mittel	Max.	Min.	Mittel
1864—1865	35,0	16,6	21,9	29,7	14,5	19,4	33,7	14,4	20,1						
1865—1866	32,9	14,4	24,1	28,2	14,2	19,6	30,7	13,0	21,2						
1866—1867	29,93	14,79	21,39	24,97	7,12	17,28	27,80	10,43	17,77						
1867—1868	34,61	7,43	17,44	35,34	9,19	19,06	31,96	8,79	19,57						
1868															
Febr. bis Aug. 1869	20,09	8,85	14,62	25,11	10,56	17,24	23,90	14,27	19,03						
Aug. bis Dec. 1870	37,02	4,01	12,5	26,3	12,3	19,9	27,0	8,9	20,9	33,7	17,4	24,4	36,8	14,7	28,5
sechs Monate 1870	24,9	3,4	12,7	25,1	14,6	19,7	28,3	15,8	22,3	30,1	18,6	25,0	36,7	16,6	29,2

von Dr. Leetheby  
von der Comm.

Zu dieser Tabelle ist zu bemerken, dass die Great Central Company, deren Gas früher das schwefelhaltigste war, seit 1868 zur Kalkreinigung übergegangen ist, was bei den anderen Anstalten wegen Belästigung der Nachbar-

schaft nicht möglich war. Auch ist noch zu erwähnen, dass im Jahre 1867 eine Verbesserung an dem Lethéby'schen Prüfungsapparat angebracht worden ist, durch welche der Schwefelgehalt vollständiger nachgewiesen wird, als es vorher der Fall war. Der Apparat von Lethéby zur Bestimmung des Schwefels im Gase besteht aus einem trichterförmigen Rohr und einem horizontalen Cylinder mit einer aufwärts gebogenen Condensationsröhre. Im unteren Ende des Trichterrohres wird das Gas mittelst eines Leslie-Brenners verbrannt, und aus einem unterhalb angebrachten, mit flüssigem Ammoniak gefüllten Gefäss entwickeln sich Ammoniakdämpfe, welche sich in dem Trichterrohr mit der in den Verbrennungsprodukten enthaltenen schwefligen Säure verbinden und sich als schwefelsaures und schwefligsaures Ammoniak im Cylinder condensiren. Die im Jahre 1867 angebrachte Verbesserung bezieht sich namentlich auf die Anwendung eines kleineren Cylinders. Der von der Commission benutzte, in unserer Quelle beschriebene Apparat beruht auf demselben Princip, wie der Lethéby'sche. Die Commission benutzt aber statt der Ammoniakflüssigkeit vorzugsweise kohlen-saures Ammoniak, weil dasselbe viel gleichmässiger verdunstet, als die Ammoniakflüssigkeit, von welcher im Anfange in derselben Zeit weit mehr verdunstet, als später.

Auch die Prüfung des Gases auf Schwefelwasserstoff ist von der Commission bedeutend verschärft worden. Durch die Akte von 1860 war vorgeschrieben, dass das Reagenspapier eine Minute lang in den Gasstrom gehalten werden soll. Jetzt wird das Papier mehrere Stunden lang im Gasstrom aufgehängt. In Folge dieser verschärften Controle werden von den Gasgesellschaften sogenannte „Nachreiniger“ aufgestellt, in welchen das Gas aus den Gasbehältern nochmals einem Reinigungsverfahren unterworfen wird. Um die benutzten Papiere, wenn sie wirklich durch Schwefelwasserstoff gefärbt sind, als Nachweis benutzen zu können, ist es nöthig, sie entweder in einem schwarzen Glase oder in einem Buche aufzubewahren, da das Licht sie wieder bleicht und also die Wirkung der Reaktion bald nicht mehr erkennen lässt.

Als im Jahre 1860 die gesetzliche Bestimmung gegeben wurde, dass 100 Kubikfuss Gas nicht mehr als 20 Grains Schwefel enthalten sollten, machte man damit einen „Sprung ins Dunkle“. Man kannte den Gehalt an Schwefel gar nicht, welchen man im Gase hatte, und die Bedingungen seiner Existenz waren nicht erklärt. Man glaubte damals, dass dieser Schwefelgehalt nur eine Folge der hohen Destillationstemperatur sei, welche man damals anzuwenden angefangen hatte, eine Ansicht, die sich seitdem als völlig irrig herausgestellt hat. Die Gasgesellschaften waren nicht im Stande, den Schwefelgehalt ihres Gases so weit zu reduciren, und man musste die Strafbestimmungen der Akte fallen lassen. Bei den Verhandlungen über die Gasakte von 1868 fand sich, dass die Kenntniss über den Schwefelgehalt noch wenig bereichert worden war, und man überliess es daher der Gas-Commission,

gestatten, durch welche nach der Ansicht der Commission die Reduktion des Gehaltes bewirkt werden könne. Es war nicht allein der Gehalt des Gases an Schwefel im Jahre 1860 überhaupt unterschätzt worden, sondern man kannte namentlich auch eine Erscheinung nicht, welche für die gesetzliche Bestimmung maassgebend sein musste, nämlich die täglichen Schwankungen, welche in diesem Schwefelgehalt vorkommen. Die angestellten täglichen Messungen weisen nach, dass bei denselben Kohlen, bei gleichem Destillations- und Reinigungsverfahren, in denselben Anstalten die grössten Schwankungen stattfinden. In der Anstalt der *Great Central Company*, wo verhältnissmässig der geringste Schwefelgehalt vorkommt, finden sich Schwankungen zwischen 8,4 und 24,9 Grains in 100 Kubikfuss, und es ist bis jetzt kein Grund aufgefunden worden, aus welchem sich diese Schwankungen erklären lassen. Es würde daher unbillig sein, jetzt schon eine neue gesetzliche Bestimmung für das Maximum des Schwefelgehaltes in Vorschlag zu bringen. Es müssen dafür vorher noch die Resultate ausgedehnter Versuche abgewartet werden, welche hoffentlich weiteres Licht über diese höchst complicirte und schwierige Frage verbreiten werden.

Eine von Wartha<sup>1)</sup> seit längerer Zeit benutzte einfache Methode, kleine Mengen von Schwefel im Steinkohlen-Leuchtgas nachzuweisen, besteht in Folgendem: Man befestigt an einem feinen Platindraht eine Perle von Soda und streicht mit derselben die Ränder der Leuchtgasflamme ab. Das hierbei gebildete schwefelsaure und schwefligsaure Natron wird dann in das Innere der leuchtenden Flamme versenkt, wodurch dasselbe zu Schwefelnatrium reducirt wird. Man zerdrückt nun die Perle in einer Porcellanschale und giebt einen Tropfen frisch bereiteter Nitroprussidnatriumlösung darauf, wodurch sich die kleinste Spur Schwefel durch eine Violettfärbung zu erkennen giebt. Diese Reaction ist 50 Mal empfindlicher als die Reaction auf Silberblech, und es genügen hierzu schon 1 bis 2 Minuten.

A. Wagner<sup>2)</sup> bespricht das Eisenoxyd zum Reinigen des Gases. Seitdem man weiss, dass der Kalk in der Laming'schen Masse für den Process der Gas-Reinigung eigentlich ohne Bedeutung, ja sogar nachtheilig ist, insofern man ihn als Ballast jedes Mal mit aus- und eintragen muss, wird statt der Laming'schen Masse fast nur Eisen- oder Mangan-Oxyd zur Gas-Reinigung angewendet. Man benutzt natürliches Eisenoxyd (Raseneisenerz, Wiesenerz), welches sich in den grossen Niederungen des Flachlandes unter Wiesen, Moorgrund etc. theils in kleineren, theils in weit ausgedehnten Ablagerungen findet; so z. B. in der Lausitz, in Niederschlesien, in der Mark Brandenburg, in Mecklenburg, Pommern etc. Was die Zusammensetzung desselben betrifft, so enthält es je nach dem Grade seiner Reinheit 20 bis 60 Proc. Eisenoxyd, gewöhnlich auch etwas Eisenoxydul und

---

1) Wartha, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1871 p. 529; Dingl. Journ. CC p. 504; Berg- u. hüttenm. Zeit. 1871 p. 248; Chem. Centralbl. 1871 p. 467; Polyt. Notizbl. 1871 p. 208; Chem. News 1871 Nr. 604 p. 310.

2) A. Wagner, Journ. für Gasbeleuchtung 1871 p. 513; Dingl. Journ. CCII p. 91; Chem. Centralbl. 1871 p. 639; Polyt. Notizbl. 1871 p. 333.

Manganoxyd, 30 bis 50 Proc. Sand, 7 bis 30 Proc. Wasser, ausserdem meist noch andere Beimengungen in geringerer Menge. Für den Zweck der Gas-Reinigung ist natürlich das oxydreichste Erz das werthvollste, und die unreineren Sorten kommen überhaupt nicht zur Verwendung. In Norddeutschland findet das natürliche Eisenoxyd ausgedehnte Anwendung. Ausserdem bilden auch seit Jahren die Anilinfabriken ausgiebige Bezugsquellen für eisenoxydhaltige Reinigungsmasse. Neuerdings war Gelegenheit geboten, die von der Gesellschaft für Anilinfarben-Fabrikation Rummelsburg (unter der Leitung von Dr. Martius stehend) gelieferte Masse einer Analyse zu unterziehen, und es fand sich in derselben, nachdem vorher einige grobe Eisenstückchen durch Absieben entfernt worden waren, 73,8 Proc. Eisenoxyd (entsprechend 71,2 Proc. Eisenoxyduloxyd), 15,1 Proc. Wasser und organische Substanzen und als Rest Sand etc. Ueber die Masse wurde 6 Stunden lang ein starker Strom Schwefelwasserstoff geleitet; hierauf wurde dieselbe 8 Tage lang unter Anfeuchten zur Regeneration stehen gelassen. Die Masse enthielt nun (wenn man das zum grössten Theil noch als Eisenoxyduloxyd vorhandene Eisen auf Eisenoxyd berechnet) 62,2 Proc. Eisenoxyd, 12,0 Proc. freien Schwefel und 0,27 Proc. Schwefelsäure. Schwefeleisen war nicht mehr vorhanden. 100 Pfund dieser Masse würden also auf diese Weise 159 Kubikf. Schwefelwasserstoffgas absorbiren. Die Masse wird als Rückstand bei der Anilin-Fabrikation, nämlich bei der Reduktion des Nitrobenzols mittelst Eisenfeile gewonnen und in Berlin sowol von den städtischen Anstalten, als auch von denen der Imperial-Continental-Gas-Association, ausserdem von den Anstalten in Charlottenburg und Leipzig mit Erfolg angewendet; die Produktion der Fabrik (2500 bis 3000 Kilogrm. täglich) ist jedoch so bedeutend, dass noch eine Anzahl anderer Gaswerke mit diesem Material versehen werden können. Der Preis des Materials, offen in Waggons verladen, beträgt pro Centner ab Berlin  $12\frac{1}{2}$  Sgr.

A. G. Vernon Harcourt<sup>1)</sup> (in Oxford) liess sich ein Verfahren des Reinigens von Gas (für England) patentiren. Das Patent beschreibt zwei von einander getrennte Prozesse, die aber mit einander verbunden benutzt werden können. Der *erste* Process besteht im Ueberführen des im Gase befindlichen Schwefels, insofern derselbe nicht schon als Schwefelwasserstoff existirt, in diese letztere Verbindung. Dies wird bewerkstelligt dadurch, dass die Schwefelverbindungen, zumal der Schwefelkohlenstoff, über rothglühendes Eisen geleitet werden. Die bequemste Weise hierfür ist, den Mund der Gas entwickelnden Retorte mit Eisendrehspänen, Draht u. s. w. zu füllen. Der *zweite* Process besteht in der Gewinnung des Schwefels und des Ammoniak in vortheilhafterer als der bisher befolgten Weise. Das Gas wird zu diesem Zwecke in Wasser, das Eisenoxyd suspendirt enthält, geleitet, und dieses Wasser mitsammt dem Oxyd — das natürlich theilweise zu Sulfid wird — beständig circuliren gelassen durch ein System von Röhren hindurch, in welchen Röhren, Kammern u. s. w. es mit atmosphärischer Luft in Berührung

1) A. G. Vernon Harcourt, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1871 p. 621.

kommt. In die, das Wasser mit dem Eisenoxyde enthaltende Kufe fließt eine Lösung von schwefelsaurem Eisenoxyd, welche durch das Ammoniak des einströmenden Gases zerlegt wird, unter Bildung von schwefelsaurem Ammoniak und Eisenoxyd. Das schwefelsaure Eisenoxyd wird aus den Kufewässern selbst gewonnen; ein Theil derselben wird zum Absetzen bei Seite gebracht, — die Flüssigkeit scheidet sich bald in zwei Schichten, die obere aus Lösung von schwefelsaurem Ammoniak bestehend, die untere aus Eisenoxyd und Schwefel. Diese letzte Schicht wird nach Absonderung von der andern mit Schwefelsäure vermischt, wobei sich schwefelsaures Eisenoxyd bildet und der Schwefel ungelöst zurückbleibt.

William Cleland<sup>1)</sup> ermittelte ein direct wirkendes Verfahren zur Exhaustion und zum Waschen des Leuchtgases mit Hülfe von Wasserdampf. Wenn ein Strahl oder Strom eines Fluidums sich durch ein anderes flüssiges Medium hindurch bewegt, so erzeugt derselbe bekanntlich in diesem Medium einen ihn selbst umgebenden Strom. Bläst man z. B. mit dem Munde durch ein enges Rohr, welches in ein weiteres, ebenfalls beiderseits offenes Rohr hinein ragt, so wird die ganze in dem äusseren Rohre enthaltene Luftmasse durch den in dem inneren Rohre durch das Blasen hervorgerufenen Luftstrom in Bewegung gesetzt, und dadurch an der unteren Mündung des äusseren Rohres ein reichliches Ausströmen, an der oberen Mündung desselben ein Einströmen von Luft bewirkt. Diese Wirkung ist Seiteninduction benannt worden; der äussere Strom ist der inducirte Strom, das äussere Rohr das Inductionsrohr oder der Inductor, das innere Rohr der Projector oder das Projectionsrohr. Ersetzt man das mit Luft gefüllte äussere Rohr durch ein Gasleitungsrohr von geeignetem Durchmesser, welches an seiner Ausströmungsöffnung mit dem Gasometer und an der Einströmungsmündung mit den Retorten in Verbindung steht; ersetzt man ferner den durch Blasen mit dem Munde hervorgebrachten centralen Luftstrom oder Luftstrahl durch einen Hochdruckdampfstrahl, so hat man einen in allen wesentlichen Theilen vollständigen Gasexhaustor. Der Durchmesser oder Querschnitt des Inductionsrohres ist insofern von Wichtigkeit, als die Stärke des in diesem Rohre sich bewegenden Stromes direct proportional seiner Geschwindigkeit, seine Geschwindigkeit aber umgekehrt proportional seiner Querschnittsfläche ist. Das Inductionsrohr muss so verengt werden, dass man eine Geschwindigkeit hervorzubringen vermag, welche dem höchsten vorkommenden Drucke gleich ist. Die Länge, um welche das Inductionsrohr den Strahl überragt, ist gleichfalls von Wichtigkeit. Ist dasselbe zu kurz, so wird der Strom des Dampf- und Gasgemisches seitlich nicht genügend zusammengedrängt, um dem Gegendrucke den erforderlichen Widerstand darzubieten und einen Gegenstrom durch das Inductionsrohr zu verhüten. Seine Länge muss dem Maximum des Gegendruckes proportional sein. Die Axen des Projectors, des Inductionsrohres und des Gasleitungsrohres, in welches das letztere mündet, müssen zusammenfallen. Die Grösse

1) William Cleland, Engineer 1871 April p. 289; Dingl. Journ. CC p. 448; Polyt. Centralbl. 1871 p. 1037.

des Dampfstrahles oder der Mündung des Dampfprojectors hängt natürlich von der Menge des Gases, welche in einer gegebenen Zeit passiren muss, von dem Widerstande desselben und von dem Dampfdrucke im Kessel ab. In der Praxis haben sich ein Projector mit einer Oeffnung von  $\frac{5}{8}$  Zoll Durchmesser und ein cylindrisches Inductionrohr von 3 Fuss Länge und 4 Zoll Durchmesser hinreichend erwiesen, um per Stunde 50000 Kubikfuss Gas bei einem Gegendrucke von 13 Zoll Wassersäule passiren zu lassen, und in der Hydraulik ein continuirliches Vacuum von 2 Zoll zu unterhalten.

Ausser der Einfachheit dieser Exhaustions- oder Aspirationsmethode und den geringen Kosten des erforderlichen Apparates ergibt sich bei Anwendung derselben ein weiterer Vortheil, welchen jeder mit der Fabrikation des Leucht-gases Vertraute sofort zu würdigen wissen wird, nämlich Stetigkeit (Constans) des Gasstromes. Da das Ein- und das Ausströmen continuirlich und unveränderlich ist, so ist es auch das Vacuum und ebenso der Druck. Dieser ist nur geringer oder gar keiner Unregelmässigkeit unterworfen, mit Ausnahme der von der Dampfspeisung herrührenden, und diese Unregelmässigkeit lässt sich bei keiner Exhaustionsmethode vermeiden.

Um den Vortheil der Stetigkeit des Gasstromes recht augenscheinlich zu machen, bespricht der Verf. die Einrichtung und Wirkungsweise der Hydraulik. Dieselbe besteht in einem horizontal liegenden weiten Gasleitungsrohre, welches etwa zur Hälfte mit Wasser gefüllt erhalten wird. Die Röhren, welche das Gas aus den Retorten herleiten, sind mit der oberen Seite dieses Rohres so in Verbindung gesetzt, dass ihre Mündungen etwa 3 Zoll tief in das Wasser tauchen. Das Gas tritt durch dieses Wasser und strömt über demselben hinweg in das zu den Condensatoren führende Rohr. In der Hydraulik wird ein Vacuum von 1 bis  $1\frac{1}{2}$  Zoll unterhalten, welches den Druck des Wassers um ein Drittel oder die Hälfte reducirt. Der übrig bleibende Druck wird in Reserve gehalten, um die Gefahr einer zufälligen Unregelmässigkeit im Vacuum oder im Wasserstande der Hydraulik zu decken; denn wenn beim Offenstehen der Retorten das Vacuum ein übermässiges wird, so kann leicht atmosphärische Luft eingesogen werden. Nimmt man nun an, das Vacuum sei constant, und die Hydraulik liege wagrecht, wie es sein soll, so könnte man die Retorten mit Sicherheit beinahe des ganzen Druckes entledigen, welcher durch jene 3 Zoll Eintauchens der Röhren in das Wasser hervorgebracht wird. Da aber das Vacuum ein schwankendes ist, so ist man genöthigt, mit einem niedrigeren durchschnittlichen Vacuum zu arbeiten, also mit erhöhtem Drucke in den Retorten, grösserer Gefahr des Leckens und geringerer Dauer der Apparate.

Fig. 105 zeigt den direct wirkenden Exhaustor im Längendurchschnitt. *h* ist der mit dem regulirenden Absperrventil *i* versehene centrale Dampf-injector; *j* ist das Inductionrohr; *k k* sind Theile des Gasleitungsrohres. Die Zuführung des Dampfes wird durch einen selbstthätigen Wasserregulator (Fig. 107) regulirt, welcher nach demselben Princip construirt ist wie die bei den gewöhnlichen Exhaustoren gebräuchlichen. Die Bewegung des Balanciers *y* wird durch die mit Gegengewicht versehene Kette und Stange *x* übertragen, welche mit einem an der Spindel des Regulirventiles *i* ange-

brachten Rade oder Hebel verbunden ist; da diese Spindel mit einer Schraube und Mutter von starker Steigung versehen ist, so öffnet und schliesst sie mit dem Steigen und Sinken des Regulators das Ventil rasch. Bei dem direct wirkenden oder Dampfstrahl-Exhaustor hat man keine Maschinerie zu überwachen. Da die bewegende Kraft einfach ein direct auf das Gas wirkender Dampfstrahl ist, und der Dampfregulator unmittelbar auf diesen Dampfstrahl wirkt, so wird durch den Regulator das Steigen und Sinken des Vacuums augenblicklich bewerkstelligt und jeder eintretenden Unregelmässigkeit sofort Einhalt gethan.

Ein fernerer Vorzug dieses Exhaustors ist die Leichtigkeit, womit er sich (durch den Dampfregulator) einer grossen oder kleinen Gasproduktion anpassen lässt. Sollte die Gaserzeugung die volle Capacität des Dampf-

Fig. 105.

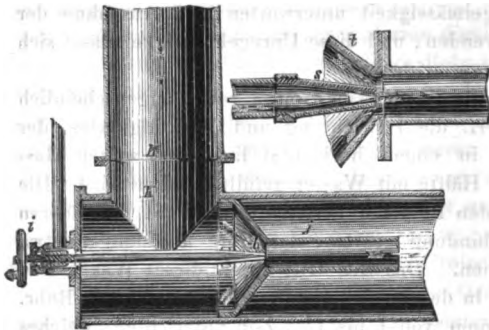


Fig. 106.

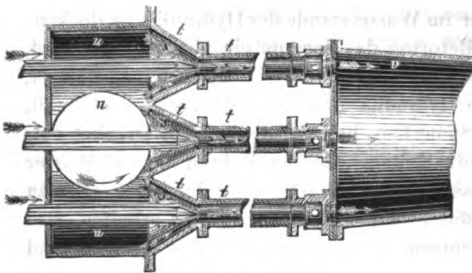


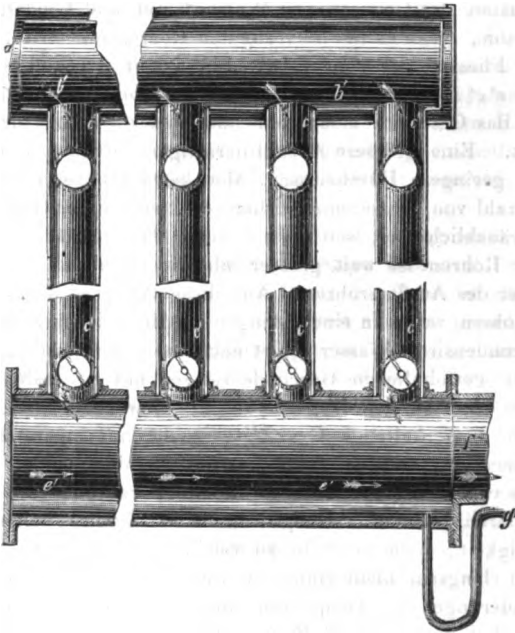
Fig. 107.



injectors oder des Inductionsrohres überschreiten, so können zwei oder mehrere Extra-Dampfstrahlen angewendet werden, wie in Fig. 106 gezeigt ist. Hier werden drei Dampfstrahlen zur Exhaustion des Gases aus derselben Quelle und zum Fortbewegen desselben durch dieselbe Ausströmungsöffnung benutzt. *sss* sind die Dampfinjectoren mit ihren Regulir- und Absperrventilen; *ttt* sind die Inductionsrohre mit trichterrörmigen Mundstücken; *u* ist das Einströmungs- und *v* das Ausströmungsrohr. Jedes Inductionsrohr ist mit einem Schieber-ventil versehen. Auf diese Weise bildet jeder Strahl mit seinem Inductions-

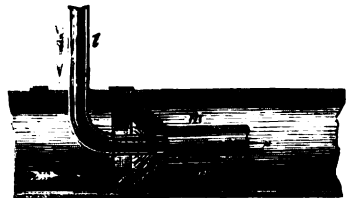
rohre einen besonderen, vollständigen und unabhängigen Exhaustor, welcher sowohl für sich allein, als auch in Verbindung mit den anderen benutzt werden kann, indem mittelst desselben Dampfregulators sämtliche Strahlen gleichzeitig regulirt werden können. Der Dampf wird, nachdem er zur Exhaustion verwendet ist, durch Condensation abgeschieden und gleichzeitig zum Waschen des Gases benutzt, d. h. er hat die Arbeit des Wassers in den Scrubbers zu verrichten. Nach der allgemein verbreiteten Ansicht wird die reinigende Wirkung des Wassers durch „Scrubben“, d. h. durch die Reibung zwischen der Flüssigkeit und dem Gase sehr verstärkt. Man sucht daher die Reibung dadurch zu vermehren, dass man das Gas in den Scrubbers aufsteigen, und

Fig. 108.



das Wasser, dem Gase entgegen, hinab ziehen lässt. Die reinigende Wirkung des Wassers wird aber offenbar hauptsächlich durch das Lösungsvermögen desselben bedingt; die Operation ist daher im wesentlichen chemischer, nicht mechanischer Natur, und der Nutzen der Reibung erscheint mehr als zweifelhaft. Das aus dem Dampfe condensirte Wasser nimmt Ammoniaksalze auf und bildet das Gaswasser (Ammoniakwasser). Um diese Flüssigkeit auf einen werthbaren Gehalt zu bringen, hat man nur

Fig. 109.





nöthig, ihren Lauf zu verzögern, sie in dünner Schicht über eine grosse Fläche zu verbreiten und so lange mit dem Gase in Berührung zu lassen, dass sie die gehörige Menge von Salzen aufzulösen vermag.

Dies lässt sich auf einfache und billige Weise mittelst des in Fig. 108 dargestellten Apparates bewerkstelligen, welchen der Verf. einen „selbstthätigen Wassercondensator“ nennt. Zur Construction dieses Apparates kann man ebenso gut Gusseisen als Eisenblech anwenden. Letzteres Material gewährt stärkeres Condensationsvermögen, grössere innere Capacität in demselben Raume, und gestattet den Apparat wegen seines verhältnissmässig geringen Gewichtes an einem erhöhten und luftigen Platze aufzustellen.  $a$  ist das Einströmungsrohr, welches zu dem Behälter  $b' b'$  führt; es ist gut, dasselbe mit einem Luftmantel oder einer sonstigen zweckmässigen Umhüllung zu versehen, damit das Gemisch von Wasserdampf und Leuchtgas sich erst condensiren kann, wenn es in die vertikalen Röhren  $c' c'$  tritt, so dass ein gleichmässiges Fliessen der condensirten Flüssigkeit durch diese Röhren gesichert wird.  $e' e'$  ist der Behälter, welcher die condensirte Flüssigkeit aufnimmt;  $f'$  ist das Gasausströmungsrohr und  $g'$  der Syphon für den Abfluss der Flüssigkeit. Eine grössere Anzahl derartiger verticaler Röhren von verhältnissmässig geringem Durchmesser, aber beträchtlicher Länge, ist einer geringeren Anzahl von grösserem Durchmesser, wie sie bei Gascondensatoren allgemein gebräuchlich sind, weit vorzuziehen. Die Summe der Querschnittsflächen dieser Röhren ist weit grösser als die Querschnittsfläche des Einströmungs- oder des Ausflussrohres. Auf diese Weise wird das Gas, anstatt durch diese Röhren rasch in einem langen continuirlichen Strom zu ziehen, und mit dem condensirten Wasser sofort nach dessen Verdichtung abzufließen, wie es bei den gewöhnlichen Gascondensatoren mit verticalen Röhren der Fall ist, in eine Anzahl sich langsam abwärts bewogender Ströme zertheilt. Dadurch erhält das erkaltende Gas Zeit, in durch Temperaturunterschiede erzeugten Strömen zu circuliren, so dass es mit der abkühlenden und waschenden Oberfläche vollständig in Berührung kommt, während es sich im oberen Theile der Röhren befindet. Hauptsächlich in diesen Theilen condensirt sich die Flüssigkeit, doch nicht in zu reichlichem Maasse; da sie an der inneren Fläche langsam niederrinnt, während die circulirenden Ströme in Folge der Aenderungen der Temperatur und des specifischen Gewichtes noch fort dauern, so hat sie genügend Zeit, auf die Ammoniaksalze auflösend zu wirken und den erforderlichen Concentrationsgrad zu erreichen, bevor sie in den unteren Behälter gelangt. Auch Röhren von grösserem Querschnitte lassen sich mit grossem Vortheile anwenden, wenn sie mit einem leichten und lockeren Material, wie Laubzweigen, Besenginster oder Hobelspänen gefällt werden, um das Gas noch feiner zu zertheilen und demselben eine grössere, von condensirter Flüssigkeit befeuchtete Oberfläche zum Waschen darzubieten. Auf diese Weise wird der Apparat zu einer Batterie von selbstthätigen Condensationsscrubbers, welche ein hochgradiges Ammoniakwasser (ohne Hülfe von Pumpen, Vertheilungsapparaten und anderen maschinellen Vorrichtungen) zu liefern vermögen. Derartige Condensatoren bieten dem Durchgange des Gases einen im Verhältniss ihres Condensationsvermögens

sehr geringen Widerstand dar. Die Ammoniakverbindungen, welche im Gase nach seinem Durchgange durch den Dampfcondensator noch zurückbleiben, können in den Reinigungsgefäßen mittelst Eisenoxyd, Eisenvitriol etc. entfernt werden. Sollte es jedoch wünschenswerth sein, diese Verunreinigungen durch weiteres Waschen zu beseitigen, so kann diese Aufgabe durch Anwendung eines (oder mehrerer) besonderen, mit frischem Dampfe gespeisten Condensationsscrubber gelöst werden. Sollte die aus dem letzten Dampfscriber ablaufende Flüssigkeit zu schwach sein, dass man sie in die allgemeine Ammoniakwasser-Cisterne ablassen könnte, so kann man sie zusammen mit dem Gase durch den ersten Condensationsscrubber treten lassen, um sie mit Ammoniak anzureichern. Der Dampfstrahl-Exhaustor lässt sich mit geringen Kosten in jeder Gasanstalt einführen, wo die gewöhnlichen Scrubbers und Condensatoren im Gebrauche sind, vorausgesetzt, dass sie für den Dampf noch genügendes Condensationsvermögen darbieten. Fig. 109 versinnlicht, wie der Dampfstrahl in das zwei Batterien von Gascondensatoren verbindende Rohr oder in eine der verticalen Röhren (etwa die mittlere) einer derartigen Batterie geleitet wird; die zweite Batterie oder die zweite Hälfte wird in diesem Falle ein Dampfcondensator; den schwächeren Antheil der condensirten Flüssigkeit lässt man dann in die Scriber-Cisternen ablaufen, um ihn auf den erforderlichen Sättigungsgrad zu bringen.

Heeren<sup>1)</sup> (in Hannover) lieferte die Beschreibung eines Gasdruckregulators. Nach dem zwischen der Stadt Hannover und dem Gaswerk abgeschlossenen Verträge soll der Druck des Gases in den Leitungen am Tage 5 Linien engl., während der Nachtzeit aber 10 Linien ausmachen. Der aufgestellte Controlapparat registrirt den Druck in der Art graphisch, dass eine Papierscheibe von etwa 10 Zoll Durchmesser, durch ein Uhrwerk getrieben, sich sehr langsam dreht, nämlich in einer Woche einen Umgang macht, während eine vor der Papierscheibe befindliche Bleifeder dem Gasdruck entsprechend sich hebt oder senkt und dabei auf der sich drehenden Papierscheibe eine Linie beschreibt, welche somit den während der Woche in jedem Augenblicke stattgehabten Gasdruck verzeichnet. Nach Ablauf der Woche wird die Papierscheibe abgenommen und an den Magistrat abgeliefert, welcher auf diese Art zu beurtheilen vermag, ob und in wie weit die contractliche Bestimmung eingehalten ist.

Dieser Registrir-Apparat ist durch die beiden Abbildungen (Fig. 110 und 111) verdeutlicht. Den Haupttheil desselben bildet natürlich die Vorrichtung, welche die Bleifeder dem Druck entsprechend hebt oder senkt. In einem kupfernen Behälter *AB*, der bis zu einer gewissen Höhe *w* mit Wasser gefüllt ist, befindet sich ein auf dem Wasser schwimmender cylindrischer, aus dünnem Kupferbleche angefertigter Schwimmer *ab* mit hohlen Seitenwänden, dessen Gewicht so regulirt ist, dass er im Ruhezustande, d. h. wenn kein Gasdruck einwirkt, etwa zur Hälfte in das Wasser eintaucht. In den inneren Raum des Schwimmers tritt ein mit der Gasleitung communicirendes Rohr *k*

1) Heeren, Mittheil. des Gewerbevereins für Hannover 1871 p. 139; Dingl. Journ. CCI p. 296; Polyt. Centralbl. 1871 p. 1293.

bis über den Wasserspiegel, welche Anordnung zur Folge hat, dass der Gasdruck, seiner Stärke entsprechend, den Schwimmer, mithin auch die an ihm befestigte Bleifeder mehr oder weniger heben wird. Die Sache ist in so weit gewiss sehr einfach; aber es kommen bei der Anfertigung gewisse Berechnungen in Betracht, ohne welche es schwerlich gelingen würde, die Dimensionen richtig zu treffen. Zunächst macht sich die Anforderung geltend, dass bei wirkendem Gasdruck die Höhe, bis zu welcher dieser den Schwimmer

Fig. 110.

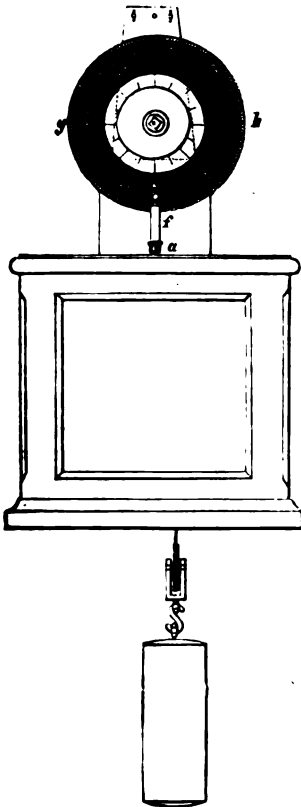
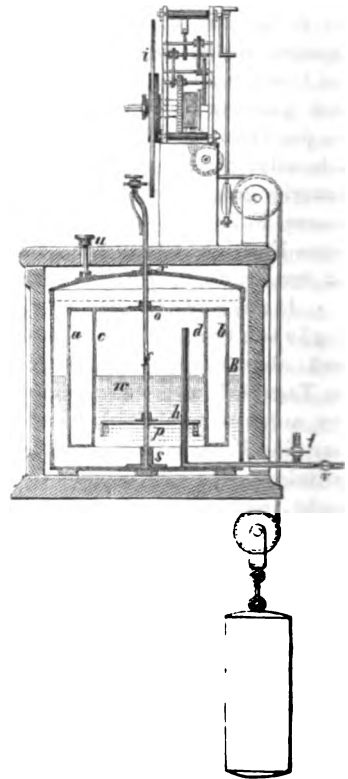


Fig. 111.



hebt, genau oder doch annähernd übereinstimme mit der dem Gasdruck entsprechenden Wasserhöhe; also z. B. bei einem Gasdruck von 5 Linien soll auch der Schwimmer 5 Linien steigen. Es lässt sich nun aus Gründen, welche hier übergangen werden können, zeigen, dass diese Anforderung sich erfüllt, wenn die Kreisfläche des inneren Raumes  $cd$  gleich ist der Durchschnittsfläche der ringförmigen hohlen Wand  $ac$ , oder, was dasselbe sagt, wenn die Kreisfläche des inneren Raumes  $cd$  gerade die Hälfte von der Kreis-

fläche des ganzen Schwimmers  $ab$  beträgt. Da sich nun Kreisflächen verhalten wie die Quadrate der Durchmesser, und umgekehrt die Durchmesser wie die Quadratwurzeln der Kreisflächen, so folgt, dass sich der äussere Durchmesser  $a b$  zum inneren  $c d$  verhalten muss wie  $\sqrt{2:1}$  oder wie  $1:0,707$ .

Bei der Ausführung des Apparates wird es freilich nie gelingen, das genannte Verhältniss der Durchmesser  $1:0,707$ , genau einzuhalten; es hat aber eine kleine Abweichung auch nur die Folge, dass das Steigen und Sinken der Bleifeder dem Gasdruck nicht genau gleich ist, welchem Unterschiede man bei der Anfertigung der registrirenden Papierscheibe, wie unten gezeigt wird, leicht Rechnung tragen kann. Das Verhältniss zwischen Durchmesser und Höhe des Schwimmers unterliegt zwar keiner bestimmten, die Wirkung des Apparates beeinflussenden Nothwendigkeit; doch nimmt der Verf. im Folgenden der Einfachheit wegen an, dass, wie auch bei dem Exemplar der Controlstation der Fall ist, Höhe und Durchmesser gleich seien. Es handelt sich nun ferner um die absolute Grösse des Schwimmers, und zwar um das Verhältniss dieser Grösse zu der Dicke des disponiblen Kupferbleches, weshalb der Mechaniker bei der Anfertigung eines Apparates zunächst eine Prüfung der disponiblen Kupferbleche vorzunehmen und die Dicke derselben, oder, was leichter geht, das Gewicht von 1 Quadratcentim. möglichst genau zu bestimmen haben wird; denn darnach allein richtet sich die Grösse des Schwimmers. Die Theorie des Schwimmens lehrt, dass ein auf Wasser schwimmender Körper genau so tief in das Wasser einsinkt, dass das Gewicht des verdrängten Wassers (d. h. das Gewicht einer Wassermasse von gleichem Rauminhalt mit dem eingetauchten Theile des Körpers) gleich ist dem Gewichte des ganzen Körpers. Soll nun unser Schwimmer etwa zur Hälfte eintauchen, so muss er sehr leicht, also von dünnem Kupferblech angefertigt sein, und die beiden einen ringförmigen hohlen Zwischenraum einschliessenden Seitenwände müssen sich in geeigneter Entfernung von einander befinden, damit der eingetauchte Theil den, wie vorhin gezeigt, nöthigen Raum ausfülle; es muss also der ganze Schwimmer, mithin das Kupferblech, aus welchem er besteht, so viel wiegen wie das verdrängte Wasser; das Volumen des Kupferbleches aber wird wegen des specifischen Gewichtes  $= 8,9$  auch um eben so viel geringer sein, als jenes des verdrängten Wassers. Dieses letztere aber ist, wenn wir mit  $D$  den Durchmesser des Schwimmers ( $ab$ ) bezeichnen,  $= \frac{D_3 \pi}{16}$ ,

folglich das Volumen des Kupferbleches,  $8,9$  Mal kleiner,  $= \frac{D_3 \pi}{142,4}$ . Nun aber berechnet sich aus den Dimensionen des Schwimmers die Fläche des Kupferbleches  $= 2,082 D_2 \pi$ , nämlich:

die obere Blechscheibe . . . . .	$\left(\frac{D}{2}\right)^2 \pi = 0,250 D^2 \pi$
der untere ringförmige Boden . . .	$\frac{1}{2} \left(\frac{D}{2}\right)^2 \pi = 0,125 D^2 \pi$
die Aussenwand . . . . .	$D \cdot D \pi = 1,000 D^2 \pi$
die Innenwand . . . . .	$D \cdot 0,707 D \pi = 0,707 D^2 \pi$
	Summa $2,082 D^2 \pi$
$\text{mithin die Dicke des Kupfers} = \frac{\frac{D^2 \pi}{142,4}}{\frac{2,082 D^2 \pi}{296,5}} = \frac{D}{296,5}$	

Hiernach muss der Durchmesser des Schwimmers 296,5 Mal grösser sein als die Dicke des Bleches. So würde bei einer Blechdicke von  $\frac{1}{2}$  Millim. der Durchmesser des Schwimmers 14,8 Centim. betragen. Man vermeide aber, wegen der zur Bewegung der Bleifeder nöthigen Kraft, dem Apparate allzu kleine Dimensionen zu ertheilen. Ein Durchmesser von 8 Zoll preuss. oder 20,9 Centim. bei einer Dicke des Bleches von 0,705 Millimetern, von welchem der Quadratcentimeter 0,627 Gramm wiegt, genügt jedenfalls und wurde auch bei dem Apparate der Controlstation angewendet. Dem nach der Oberfläche berechneten Gewichte des Schwimmers addirt sich zwar noch das Gewicht der Führungsstange, sowie dasjenige der gelötheten Verbindungen; aber dieses kleine Mehrgewicht konnte bei den Berechnungen unberücksichtigt bleiben, weil es nur allein ein etwas tieferes Eintauchen des Schwimmers herbeiführt, ohne das richtige Spiel des Apparates zu beeinflussen.

Die zur Führung des Schwimmers dienende Messingstange  $f$  trägt oben die Bleifeder, die sich leicht gegen die Papierscheibe drückt, um zwar eine sichtbare Linie zu geben, aber nicht durch Reibung das freie Spiel des Schwimmers zu stören. Diese Führungsstange ist oben bei  $o$  und unten mittelst eines Kupferstreifens  $p$  mit dem Schwimmer fest verbunden, bewegt sich aber in der oberen Hülse  $r$  des Deckels und der unteren  $s$  frei auf und ab. Das Uhrwerk bedarf keiner Beschreibung und wird von jedem Uhrmacher leicht hergestellt werden; nur ist zu berücksichtigen, dass wegen der ungemein langsamen Drehung der Scheibe ein bedeutendes Gewicht angehängt werden muss. Die lithographirten Papierscheiben  $gh$  von starkem Papier sind, den Wochentagen entsprechend, in acht gleiche Theile getheilt; ausserdem enthalten sie, wie man aus der Zeichnung ersieht, eine Anzahl concentrischer Kreislinien, den Gasdruck anzeigend. Wären nun bei der Anfertigung des Schwimmers die Dimensionen so genau getroffen, dass für jede Linie Gasdruck die Bleifeder auch genau um eine Linie steigen würde, dann hätte man die concentrischen Kreise auch genau in Abständen von 1 Linie auszuführen. Wenn aber empirische Versuche eine Abweichung von jener Uebereinstimmung zeigen, so hat dies nur die Folge, dass die Entfernung der Kreise von einander entsprechend von wahren Linien abweichen muss. In dieser Absicht hat man, wenn der Apparat bis auf die Papierscheiben völlig fertig dasteht, den Gasdruck mittelst eines Manometers zu verschiedenen

**Zeiten** möglichst genau zu messen und zugleich die Bleifeder zu beobachten, um zu ermitteln, wie sich ihr Steigen dem wahren Druck gegenüber verhält, und demgemäss die Entfernung der Kreislinien zu bestimmen. Man befestigt die Papierscheibe mittelst einer Schraube auf einer an der Uhr befindlichen Metallscheibe.

In unserer Quelle ist ein Achtel einer Scheibe, einem Wochentage entsprechend, in natürlicher Grösse dargestellt, wobei die auf der zweiten Kreislinie angebrachte Theilung die einzelnen Stunden angiebt. Der durch die Bleifeder in Gestalt der Linie *mn* aufgezeichnete Druck betrug Mitternachts  $5\frac{1}{2}$  Linien, sank um 2 Uhr auf 5 Linien, hob sich darauf ein wenig, machte um 6 Uhr einen kurzen Sprung auf 7 Linien, ging um 7 Uhr auf  $4\frac{1}{2}$  Linien herab und blieb bis Nachmittags 5 Uhr mit kleinen Schwankungen auf 5 Linien. Dann bei Eintritt der Nachtzeit, um 6 Uhr, steigt er plötzlich, dem Contract entsprechend, auf 10 Linien, hält sich ein Paar Stunden auf 9 Linien, geht dann wieder herunter und zeigt um 12 Uhr Nachts nur  $5\frac{1}{2}$  Linien. In den Fig. 110 und 111 sind, derselben Papierscheibe entnommen, ähnliche graphische Darstellungen, anderen Tagen derselben Woche angehörig, abgebildet. Zur Füllung des Apparates mit Wasser und zu dem später von Zeit zu Zeit nöthigen Ersatz des verdunsteten Wassers dient das kleine Trichterrohr *u*. Die Höhe der Bleifeder, mithin die Richtigkeit der Angaben, setzt natürlich einen genau bestimmten Wasserstand *w* im Apparate voraus, und es bleibt noch zu zeigen, wie sich dieser Wasserstand ganz leicht reguliren lässt. Es sind zu diesem Zwecke an dem Gaszuleitungsrohre *h* zwei Hähne, *t* und *v*, angebracht. Soll die Regulirung vorgenommen werden, so schliesst man den Hahn *v*, öffnet dagegen *t*, wodurch der innere Raum des Schwimmers mit der freien Luft in Verbindung tritt, und folglich der Gasdruck im Schwimmer verschwindet, die Bleifeder sinkt und auf die mit *o* bezeichnete Kreislinie zeigt. Sollte dies nicht der Fall sein, die Bleifeder etwa tiefer sinken, so hat man so lange vorsichtig Wasser zuzugiessen, bis die Bleifeder auf *o* einspielt. Im entgegengesetzten Falle müsste man, etwa mit dem Stechheber, etwas Wasser entfernen. Da übrigens ein Gas-Durchfluss durch den Schwimmer nicht stattfindet, und der Deckel des Gefässes *AB* gut, wenn auch nicht luftdicht, was fehlerhaft wäre, schliesst, so kann eine Verdunstung des Wassers nur unendlich langsam erfolgen, und der Wasserstand wird, einmal gut regulirt, lange Zeit unverändert bleiben. Durch Anwendung von Glycerin statt des Wassers könnte eine Aenderung im Wasserspiegel ganz vermieden werden; man hätte dann bei der oben gegebenen Berechnung das specifische Gewicht des Kupfers nicht = 8,9, sondern etwas geringer, dem anzuwendenden Glycerin entsprechend, anzunehmen.

Cathel und Ferrace<sup>1)</sup> construirten ein Vierweg-Tellerventil für Gasleitungen. Das Gehäuse (Fig. 112—115) besitzt vier Oeffnungen *A, B, C, D*, welche mittelst Flantschen an die von den Reinigungsapparaten nach dem Exhaustor und dem Hauptleitungsrohre führenden Rohre

1) Cathel u. Ferrace, Engineering 1871 Febr. p. 108; Dingl. Journ. CC p. 201; Polyt. Centralbl. 1871 p. 365.

angeschraubt werden. Zwei halbkreisförmige Scheidewände sind in das Gehäuse eingegossen, wie aus dem Horizontalschnitt Fig. 113 deutlich wird; jede dieser Scheidewände ist mit zwei kreisrunden Oeffnungen versehen, welche, wie der Längenschnitt Fig. 112 erkennen lässt, als Ventilsitze dienen. Von den vier Oeffnungen in den halbkreisförmigen Scheidewänden haben

Fig. 112.

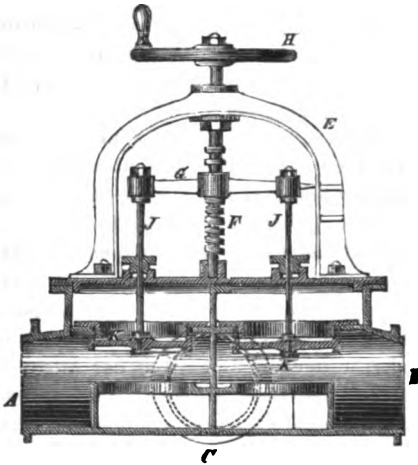


Fig. 114.

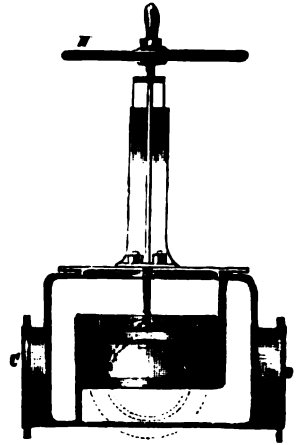


Fig. 115.

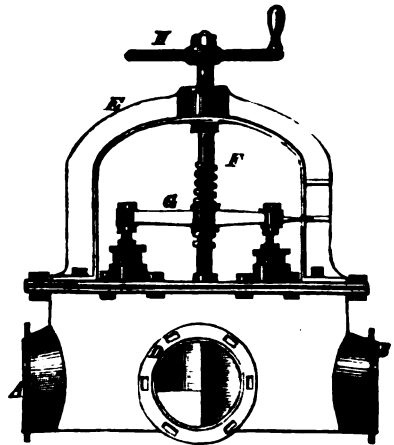
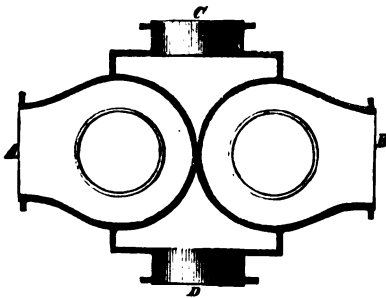


Fig. 113.



zwei die in dem Längenschnitte ersichtliche Lage an der Hinterseite, während die beiden anderen in umgekehrter Lage an der in Fig. 112 nicht sichtbaren Vorderseite angebracht sind. Durch diese vier Oeffnungen ist demnach einerseits ein freier Weg aus *D* nach *A* durch die untere und aus *C* nach *A* durch die obere Oeffnung der einen Scheidewand geboten, andererseits aus

*D* nach *B* durch die obere und aus *C* nach *B* durch die untere Oeffnung der anderen Scheidewand. Auf dem Deckel des Gehäuses ist ein Bügel *E* angeschraubt, in welchem die Spindel *F* eingesetzt ist; diese Spindel ruht unten in einem Fusslager auf dem Deckel, ist auf einem Theil ihrer Länge mit einem Schraubengewinde versehen und trägt oben ein kleines Handrad *H*. Das Muttergewinde ist in dem Mittelstück des Kreuzkopfes *G* angebracht, an dessen Enden die Ventilstangen *I* befestigt sind; das eine Ende von *G* trägt ausserdem noch einen kleinen Zeiger, mittelst dessen man den Stand der Tellerventile *K* auf einer am Bügel *F* angebrachten Scala ablesen kann. Die Ventilstangen *I* treten durch Stopfbüchsen in das Innere des Gehäuses ein. Die Tellerventile *K* sind mit einer Packung aus Holz oder einem anderen passenden Material belegt, damit sie einen guten Schluss geben. Durch Drehung des Handrades *H* kann der Kreuzkopf mit den Ventilen nach Belieben gehoben oder gesenkt werden, um die oberen oder die unteren kreisrunden Oeffnungen zu schliessen.

Die Wirkung der Ventile ist leicht zu übersehen. Wenn die Ventile gasdicht gegen die oberen Ventilsitze geschraubt werden, so kann das aus den Reinigungsapparaten etwa durch die hintere Oeffnung *C* in das Gehäuse eintretende Gas durch die Seitenöffnung *B* nach dem Exhaustor gelangen; aus dem Exhaustor kommend, tritt das Gas durch die Oeffnung *D* wieder in das Gehäuse ein und geht durch die Seitenöffnung *A* in das Hauptleitungsrohr weiter. Soll dann der Exhaustor abgesperrt werden, so werden die beiden Tellerventile auf ihre unteren Sitze herab geschraubt, und nun kann das durch die Oeffnung *C* eintretende Gas sofort durch die obere linke kreisrunde Oeffnung und die Seitenöffnung *A* in das Leitungsrohr eintreten. Dass nicht zufällig das eine Teller Ventil sich früher auf seinen Sitz auflegt als das andere, wird dadurch verhütet, dass man das Loch in der Mitte des Deckels, in welchem das untere Ende der Schraubenspinde lagert, ein wenig weiter macht als das Spindelende, damit so Spiel genug gelassen ist, den zweiten Teller zum Aufsitzen zu bringen, nachdem der erste sich auf seinen Sitz aufgelegt hat. Das vorstehend beschriebene Teller Ventil kann auch als Absperrventil benutzt werden, wenn man die Ventilstangen länger macht und mit Schraubengewinden versehen, damit jede für sich allein in dem mit dem Muttergewinde versehenen Ende des Kreuzkopfes auf und nieder geschraubt werden kann.

Die Druckregulatoren <sup>1)</sup> haben bekanntlich den Zweck, den Gaszufluss zu den einzelnen Flammen derart selbstthätig zu reguliren, dass auch bei sehr differirendem Druck beinahe dasselbe Gasquantum zur Verbrennung gelange. Der von Sugg <sup>2)</sup> (in London) erfundene Gasregulator besteht im Wesentlichen aus einer Art Trichter, dessen weitere Mündung mit thierischer Membrane lose überspannt ist, während die engere mit dem Gasrohr oberhalb des Hahnes communicirt. Die engere Oeffnung ist durch ein kleines, nach unten sich öffnendes Ventilchen verschliessbar, welches mit dem

1) Jahresbericht 1866 p. 706; 1867 p. 762.

2) Sugg, Deutsche Industriezeit. 1871 p. 185.



oben erwähnten Fell in der Mitte desselben solid verbunden ist. An der Seite des Trichters befindet sich im obern Theil eine Oeffnung, welche auf irgend eine Art mit dem eigentlichen Brenner in Verbindung gebracht werden kann. Strömt nun durch die Trichtermündung Gas ein und übt dieses einen genügenden Druck aus, um das Häutchen zu heben, so wird auch, wie leicht begreiflich, das Ventilohen gehoben und die Oeffnung im Verhältnisse zur Hebung verengt, somit der Gaszufluss verringert. Durch kleinere oder grössere Belastung des Häutchens hat man es in der Hand, das Ventil bei beliebigem Druck mehr oder weniger zu schliessen. Es ist also das richtige Functioniren der Regulatoren hauptsächlich von zwei Factoren abhängig; erstens muss die zum Ueberspannen verwendete Membrane unter allen Umständen die genügende Weichheit behalten und zweitens muss die Belastung für den geforderten Consum die richtige sein. Die Belastung wird so gewählt, dass der Regulator bei normalem Minimaldruck in Ruhe bleibt und dann erst zu functioniren beginnt, wenn der Druck eine gewisse Grenze überschreitet. Die nach diesem Princip eingerichteten Regulatoren sind seit circa 2 Jahren in Verwendung und die über die Leistungen derselben eingehenden Nachrichten lauten bisher günstig. Jedenfalls ist aber der Zeitraum zu kurz, um ein definitives Urtheil abzugeben; dies umsomehr, als das Verhalten des zum Ueberspannen verwendeten Häutchens sowol in grösserer Kälte als auch nach längerem Gebrauch einer genaueren Beobachtung bedarf. Das Wiener Magistratspräsidium hatte nun den niederösterreichischen Gewerbeverein um ein Gutachten über den Sugg'schen Regulator gebeten und der Verein ein Comité mit der Prüfung beauftragt. Letzteres kam zu dem Urtheil, dass das Princip, nach welchem die Regulatoren erzeugt sind, ein ganz sinnreiches ist und dass dieselben bei richtiger Ausführung auch gut functioniren müssen. Die Anwendung derselben für die Gasproducenten sei von entschiedenstem Vortheil, wenn die Regulatoren genau gearbeitet und adjustirt sind. Unter derselben Voraussetzung erwachse den Consumenten aus der Einführung derselben kein Nachtheil in Bezug auf Gasverbrauch und Lichtintensität und es bieten die Regulatoren auch insofern einen Vortheil, als die Controle über den Gasverbrauch pro Flamme sehr wesentlich vereinfacht ist. Es muss jedoch ein und derselbe Apparat wiederholt nach gewissen Zeitabschnitten geprüft werden, um sich zu überzeugen, ob das aufgespannte Häutchen noch gleichmässig functionirt; über letztern Punkt muss man sich insbesondere bei strenger Kälte Gewissheit verschaffen. Das betreffende Comité sprach daher die Ansicht aus, dass gegen die Einführung der Sugg'schen Regulatoren seitens der Wiener Commune kein Bedenken obwalte, wenn die ange deuteten Bedingungen erfüllt werden, dass aber in diesem Falle die allgemeine Einführung derselben gefordert werden sollte, damit die Vortheile, welche aus derselben für die Controle erwachsen, durch die Einheitlichkeit der letztern auch wirklich zur Geltung kommen. Dabei muss aber erwähnt werden, dass es eine Art Regulatoren desselben Principis giebt, welche den eben besprochenen aus der Fabrik von F a s s in Frankfurt a. M. vorzuziehen sein dürften, da sie die Regulirung der Belastung der Membrane und die Einfettung der letztern leichter zulassen und mit einem dünnern und flexiblern Häutchen überspannt sind.

Diese letzteren Regulatoren sollen von Elster in Berlin stammen; ob sie sonst präziser gearbeitet sind, liess sich nicht erkennen, da nur ein Stück dieser Gattung zu Gebote stand.

E. Mack<sup>1)</sup> (in Wien) lieferte Notizen über die Gasregulatoren; eben so auch Rieth<sup>2)</sup>.

John B. Paddon<sup>3)</sup> hat sich kürzlich in England einen Apparat zum Waschen des Leuchtgases (Scrubber) patentiren lassen. Dieser Apparat besteht aus einem länglich viereckigen, eisernen Kasten mit halbcylinderförmigem Deckel, durch welchen der Länge nach eine Axe sich erstreckt, die mit einer gewissen Anzahl von Scheiben besetzt ist. Jede dieser Scheiben besteht aus mehreren radialen, an den Enden durch einen Reifen verbundenen Armen und zwischen den Armen ausgespannten Matten von Cocosfaser. Der Kasten wird bis nahe an die Axe mit Wasser oder der sonstigen, zur Reinigung des Gases bestimmten Flüssigkeit gefüllt, die Axe in langsame Umdrehung gesetzt, und das Gas durch den oberen, nicht mit Wasser gefüllten Theil des Kastens hindurch geführt, indem man es an dem einen Ende desselben hinein und am anderen Ende wieder heraus leitet. Indem es dabei genöthigt ist, durch die Matten hindurch zu gehen, kommt es mit dem Wasser, mit welchem dieselben durchtränkt sind, und welches in Folge der Drehung der Axe sich beständig erneuert, in vielfache Berührung, was den Erfolg hat, dass die in Wasser löslichen Verunreinigungen — es scheint sich besonders um die Entfernung des Ammoniaks zu handeln — ihm entzogen werden. Damit nicht ein Theil des Gases zwischen den Matten und der Wand des Kastens hindurch gehen könne, stehen die Ränder der Matten fransenförmig über den Reifen vor, so dass sie die obere, halbcylindrische Wand des Kastens berühren. Der Paddon'sche Apparat ist in unserer Quelle abgebildet.

R. Porter und T. Lane<sup>4)</sup> ersannen eine neue Gasretorte von der Form eines Kegels mit der Verengung abwärts gerichtet und im Innern mit einer rundum laufenden Rinne versehen, in welche der zu vergasende flüssige Kohlenwasserstoff aus einem Reservoir einströmt.

Gasbrenner. Ueber das Verhältniss, welches zwischen der in einem bestimmten Gasbrenner consumirten Gasmenge und dem dadurch erzeugten Lichte stattfindet, herrschte bisher noch Unklarheit. Die nächstliegende, noch jetzt häufig festgehaltene Annahme, dass das erzeugte Licht der verbrauchten Gasmenge direct proportional sei, stehen die Resultate verschiedener, zum Theil schon vor ziemlich langer Zeit angestellter Versuche entgegen, die aber auch auf kein bestimmtes Gesetz geführt hatten. In neuester Zeit hatte

1) E. Mack, Wochenschrift des niederösterreich. Gewerbevereins 1871 Nr. 18 p. 246.

2) Rieth, Chem. Centralbl. 1871 p. 641.

3) John B. Paddon, Engineering 1870 Dec. p. 484; Dingl. Journ. CC p. 187; Polyt. Centralbl. 1871 p. 397; Chem. Centralbl. 1871 p. 480.

4) R. Porter und T. Lane, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1871 p. 855.

Silliman<sup>1)</sup> auf Grund der Versuche Farmer's das Gesetz aufgestellt, dass die Leuchtkraft einer Flamme sich innerhalb der gewöhnlichen Grenzen des Consums wie das Quadrat der verbrauchten Gasmenge verändere. Dem entgegen hat nun W. Pole<sup>2)</sup> sämtliche ihm bekannt gewordenen, auf diesen Gegenstand bezüglichen Versuche zusammengestellt und leitet daraus das Gesetz ab, dass sich innerhalb der für einen Brenner normalen Consumsgrenzen die Leuchtkraft direct wie der Consum minus einer constanten Grösse ändere. Bezeichnet also  $L$  die Lichtmenge, die durch einen stündlichen Gasconsum  $q$  erzeugt wird, und sind  $A$  und  $c$  zwei Grössen, die für das gleiche Gas und den gleichen Brenner constant sind, so ist danach  $L = A (q - c)$ .

E. D. Mac Crachen, Newton, Kirkland und Husson<sup>3)</sup> (in New-York) stellen Gas aus Theer und überhitztem Wasserdampf dar<sup>4)</sup>.

H. L. Buff<sup>5)</sup> machte Mittheilungen über die Kresole des Steinkohlentheers. Es gelang nicht aus dem Steinkohlentheerkresot reines Kresol zu gewinnen.

A. Vogel<sup>6)</sup> fand als constantes Verbrennungsprodukt des Steinkohlengases Schwefelsäure.

Alex. Schamarin<sup>7)</sup> lieferte eine chemische Untersuchung eines Brandschiefers von Kuckers, wobei auf dessen Verwendbarkeit zur Gasbereitung und als Brennmaterial Rücksicht genommen.

Ueber den Einfluss der Temperatur auf die Leuchtkraft des Leuchtgases hatte A. Vogel<sup>8)</sup> (in München) Versuche angestellt, nach welchen die Leuchtkraft bei niedriger Temperatur sehr bedeutend geringer, bei höherer Temperatur dagegen ansehnlich höher ist als bei gewöhnlicher. Eine Kommission des englischen *Board of Trade* hat nun<sup>9)</sup> diese Versuche neuerdings wiederholt und die von Vogel angegebenen Resultate durchaus nicht bestätigt gefunden; es blieb vielmehr die Leuchtkraft des Gases selbst bei einer Erwärmung bis auf 145° C. die gleiche wie bei gewöhnlicher Temperatur und ebenso hatte eine Abkühlung bis auf 0° C. keine Einwirkung. Die Kommission ist allerdings der Ansicht, dass eine Temperaturverminderung des Gases in Verbindung mit der der Luft, in welcher das Gas verbrannt wird, auf die Leuchtkraft merklich einwirke, wie ja auch das

1) Jahresbericht 1870 p. 756.

2) W. Pole, Journ. of Gas Lighting 1871 p. 210; Deutsche Industriezeit. 1871 p. 27.

3) E. D. Mac Crachen, Newton, Kirkland und Husson, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1871 p. 287; Dingl. Journ. CC p. 356.

4) Vergl. Jahresbericht 1860 p. 586

5) H. L. Buff, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1871 p. 378; Chem. Centralbl. 1871 p. 403; Bullet. de la soc. chim. 71 Avril, Mai, Juin p. 252; Chemic. News 1871 Nr. 601 p. 262.

6) A. Vogel, Buchner's Repertor. 1871 XX p. 335; Jahrbuch für Pharm. 1871 XXXVI p. 18; Chem. Centralbl. 1871 p. 449.

7) Alex. Schamarin, Chem. Untersuchung des Brandschiefers von Kuckers. Dorpat 1870.

8) Jahresbericht 1869 p. 762.

9) Deutsche Industriezeit. 1871 p. 386.

Licht von Strassenlaternen bei kalter Witterung schwächer erscheine. Was aber die Temperatur des Gases, abgesehen von der Verbrennungsatmosphäre, anlangt, so stellt die Kommission als ihre Schlussansicht die auf, dass sowohl Kälte wie Wärme ohne Einfluss auf die Leuchtkraft sei, so lange nicht die Zusammensetzung des Gases dadurch geändert werde. Der angebliche Vortheil nichtmetallischer Brenner, wie solcher von Speckstein und Porcellan, um die Temperatur des Gases bei der Verbrennung möglichst niedrig zu halten, sei vollständig imaginär, der einzige und allerdings bedeutende Vortheil solcher Brenner liege in deren grösseren Haltbarkeit, da dieselben nicht, wie Metallbrenner, rosten.

Klinkerfues<sup>1)</sup> (Director der Sternwarte in Göttingen) hat einen hydrostatisch-galvanischen Gaszünder erfunden, mittelst dessen es möglich ist, eine beliebige Anzahl Gasflammen von einem Punkt aus anzuzünden. Nach der amerikanischen Patentbeschreibung besteht nun diese Erfindung im Wesentlichen darin, dass durch eine in einem Gefäss enthaltene Flüssigkeit, wenn dieselbe mit einem Paar in dem Gefäss befindlichen galvanischen Platten in Verbindung gebracht wird, eine Kette geschlossen wird, in welcher der elektrische Strom ein oder beliebig viele Stücke Platindraht mittelst katalytischer Wirkung zum Glühen bringt. Die katalytische Wirkung des Platin in seiner schwammigen, pulverigen oder porösen Beschaffenheit ist oft zum Zweck des Anzündens von Flammen benutzt worden, aber wenn man von dem kurzen Erfolge des Döbereiner'schen Apparates absieht, so sind praktische Erfolge damit nicht erzielt. Das Platin in dieser Form ist zu sehr der Veränderung unterworfen, um einer eigentlich praktischen Verwendung fähig zu sein. Klinkerfues hat zunächst Versuche angestellt, um zu ermitteln, bei welcher Temperatur metallischer Platindraht oder Platinblech so viel katalytische Wirkung besitzt, dass es Leuchtgas entzündet, und er hat gefunden, dass dazu nicht einmal Rothglühhitze erforderlich ist. Ein Platindraht, der zwischen den Polen einer kleinen Zink-Kohlen-Batterie angebracht ist, entzündete einen Gasstrom augenblicklich, ohne dass selbst im Finstern an demselben die geringste Lichterscheinung zu bemerken war. Die Temperatur des Platindrahtes ist ausschliesslich Folge katalytischer Wirkung und die Anwendung dieses Vorganges, statt wie bisher des elektrischen Funkens, neben dem hydraulischen Schluss für den galvanischen Strom, sind die charakteristischen Eigenschaften der Erfindung. Die Apparate, welche sich Klinkerfues hat patentiren lassen, sind verschiedener Art. Der erste derselben besteht aus einer dünnen cylindrischen Glasröhre, die unten geschlossen und oben mit einer Platte versehen ist, an der nach innen ein Paar galvanische Platten, Zink und Kohle, von kleineren Dimensionen angebracht sind. Diese Platten sind nach aussen mit Leitungsdrähten verbunden, zwischen welchen ein Stück Platindraht eingeschaltet ist. Die Glasröhre ist mit doppeltchromsaurem Kali

1) Klinkerfues, Journ. für Gasbeleuchtung 1871 Nr. 14; Dingl. Journ. CXX p. 90; Polyt. Centralbl. 1871 p. 1248; Deutsche Industriezeit. 1871 p. 88, 335.

und verdünnter Schwefelsäure gefüllt. Will man diesen Apparat zum Anzünden von Gasflammen für häusliche Zwecke verwenden, so braucht man denselben nur etwas geneigt derart zur Flamme zu führen, dass der Platindraht von dem ausströmenden Gas getroffen wird. Bei dieser geneigten Stellung tauchen die Platten in die Flüssigkeit ein, und der Strom ist hergestellt. Ein anderer Apparat dient dazu, Strassenflammen anzuzünden. Ein hermetisch verschlossenes Gefäß ist mit einem isolirten Fach oder einer Glocke versehen, welche unten offen ist und mit dem Gasreservoir oder dem Hauptgasrohr communicirt. An dem Deckel des Gefäßes hängt ein galvanisches Plattenpaar, Zink und Kohle, in solcher Höhe, dass es in die Flüssigkeit, womit der untere Theil des Gefäßes gefüllt ist (doppeltchromsaures Kali und Schwefelsäure), nicht eintaucht, so lange der Apparat nicht in Funktion ist. Ein weiteres Rohr, welches das Gas zum Brenner führt, geht gasdicht durch den Deckel des Gefäßes und reicht so tief in dasselbe hinunter, dass es in die Flüssigkeit eintaucht und so den Zufluss des Gases von dem Rohre absperrt. Dieser hydraulische Verschluss ersetzt den üblichen Lampenhahn. Endlich geht von dem obern Theil der isolirten Kammer oder Glocke noch ein Rohraus, welches in beliebiger Länge nach dem Punkte hingeführt wird, von welchem aus das Anzünden erfolgen soll und durch welches man im Stande ist, den Druck in der Kammer oder Glocke zu verringern, so dass das Niveau der Flüssigkeit sich dort hebt, in dem Gefäß selbst dagegen senkt, die Unterkante des Brennerrohrs frei wird, so dass das Gas ausströmt, und bei weiterer Niveauveränderung die Eintauchung der beiden Platten in die Flüssigkeit und damit der galvanische Strom hergestellt wird. Durch diese Niveauveränderung wird der Apparat in Thätigkeit gesetzt, der Platindraht glühend und das ausströmende Gas entzündet. Man hat drei verschiedene Niveaustände, welche drei verschiedenen Functionen des Apparates entsprechen. Beim ersten ist das Zuflussrohr abgesperrt und die Platten tauchen nicht ein, der Apparat ist nicht in Thätigkeit; beim zweiten Stand ist das Zuflussrohr geöffnet, die Platten tauchen ein, der Apparat functionirt, das Anzünden erfolgt. Beim dritten Stand, der zwischen den beiden ersten liegt, ist das Zuflussrohr offen, die Platten reichen aber nicht mehr in die Flüssigkeit hinein, es ist dies der Zustand während des Brennens der Flammen, den man deshalb herstellt, um nicht fortwährend Flüssigkeit zu consumiren. Will man die Flammen auslöschen, so stellt man einfach den ersten Stand wieder her, die Zuflussröhren sind abgeschlossen und der Apparat ist in Ruhe. Nach mündlichen Mittheilungen von Klinkerfues fügt Schilling in München hinzu, dass derselbe die hier beschriebene Vorrichtung für Strassenflammen insofern abzuändern beabsichtige, als zur Herstellung der verschiedenen Flüssigkeits-Niveaus nicht ein besonderes Rohr gelegt, sondern dazu der Druck in den Gasröhren selbst benutzt werden soll. Es sind überhaupt drei verschiedene Stände herzustellen. Beim ersten Stand ist der Apparat ausser Function und das Brennrrohr hydraulisch geschlossen, beim zweiten tauchen die Platten ein und ist das Brennrrohr offen, das ist beim Anzünden, beim dritten Stand tauchen die Platten nicht ein, das Brennrrohr ist aber noch offen, das ist während des Brennens. Den ersten Zustand kann man sich in jeder Laterne für

den Tagesdruck herstellen; den zweiten Stand wählt man so, dass er etwa dem vollen Abenddruck plus 2 Linien entspricht, man hat also, um die Laternen anzuzünden, den vollen Abenddruck und für einige Minuten den Ueberschuss zu geben, dann kann man den Ueberschuss wieder abnehmen, die galvanischen Ströme werden aufgehoben und die Flammen brennen fort; beim Auslösen hat man den Druck auf den gewöhnlichen Tagesdruck zu reduzieren und die Zufuhrsröhren werden hydraulisch verschlossen, der Gasstrom hört auf. Wir wissen recht wohl, sagt Schilling, dass die Sache noch viele „Aber“ in sich schliesst, allein wir halten die Idee für ausserordentlich sinnreich und die Bedenken angesichts der grossen Ersparnisse, um die es sich handeln würde, nicht für unüberwindlich.

### Photometrie.

S. Elster<sup>1)</sup> erläuterte (in einem Vortrage im Verein zur Beförderung des Gewerbflusses in Preussen) seinen Differential-Photometer. Die neue Einrichtung erlaubt, dass während des Messens die Flammen feststehen, und giebt deshalb die sicherste Einstellung, zumal der Bunsen'sche Schirm verlangt, dass die Normalkerze in bestimmter Entfernung vom Schirme bleibt, damit das Verhältniss der durchgehenden Strahlen zu den reflektirten Strahlen nicht verändert werde. Der Vergleich der verschiedenen Kerzen und Oele zeigt keinen Farbenunterschied für deren beste Verbrennung, und dies erklärt sich dadurch, dass die Art der Ausscheidung des weissglühenden Kohlenstoffs dieselbe ist, weil beide der gleichen chemischen Formel angehören. Etwas anderes ist es, wenn Kerzen oder Lampen mit Gaslicht verglichen werden. Hierbei zeigt sich gewöhnlich ein bläulicher Ton auf Seiten des Gaslichtes und ein gelber Ton auf Seiten der Kerzen oder Lampe, und dies ist die Fehlerquelle der bisherigen Photometrie, welche der Schirm von Bunsen dem Auge vermitteln, die er aber nicht ausgleichen kann. Die Verbesserung des vorliegenden Photometers besteht deshalb darin, dass der Farbenton des ölbildenden Gases möglichst scharf erkennbar gemacht wird, und dass der Vergleich mit Gaslicht erst dann erfolgt, wenn der Gasbrenner durch richtige Wahl der Brennermündung und durch Regulirung des Luftzutrittes auf den Farbenton gebracht ist, welcher das Maximum der Leuchtkraft giebt und bei allen Gasen nahezu den Farbenton des ölbildenden Gases erreicht.

Die verschiedenen Farben, welche ein Leuchtgas in verschiedenen Brennern zeigt, sind die Folgen der Luftbeimischungen. Tritt Luft in die Flamme, so beweist die volumetrische Mischung von Luft und Gas, dass zuerst der weissglühende Kohlenstoff am Leuchten verhindert wird durch Bildung von CO, welches den bläulichen Ton verursacht, dass bei weiterem Luftzutritt auch das Grubengas in  $\text{CO} + \text{H}$  zerlegt wird, wobei der letzte gelb-

1) S. Elster, Verhandlungen des Vereins zur Beförderung des Gewerbflusses in Preussen 1870 p. 81; Dingl. Journ. CXCVIII p. 490; Polyt. Centralbl. 1871 p. 250.

liche Lichtschein verschwindet, und dass ein Schleier von diffundirter Luft die Verbrennung des H umgiebt. Diese leuchtenden Gase durchdringen sich und lagern sich in den horizontalen Querschnitten einer Flamme derartig, dass in der Mitte die Reduktionsflamme, am Mantel die Oxydationsflamme sich bildet, und dass der weissglühende Kohlenstoff in der Mitte durch alle Gase hindurch den erforderlichen Sauerstoff findet. Sind höhere Kohlenwasserstoffe vorhanden, z. B. Gase der Benzolreihe angehörig, und hat der Dampf derselben höhere Dichtigkeit, so bleibt derselbe bei der Ausströmung hinter den ölbildenden Gasen und wird deshalb von den ölbildenden Gasen umgeben. Diese Vorgänge im Innern einer Flamme veranschaulicht des Verf.'s Brenner mit regulirbarem Luftzutritt. Wird der innere Luftzutritt ganz geschlossen, so bildet sich die oben geschlossene Flamme; öffnet man den Luftzug ein wenig, so tritt Luft in die Flamme, die Leuchtkraft verschwindet. Durch ferneren Luftzutritt schwindet sogar der gelbe Lichtschein, und die blaue Farbe des Kohlenoxydgases ist dargestellt. In dieser Einstellung genügt der geringste Luftzug, die Flamme zu durchbrechen, und sofort ist die Leuchtkraft wieder hergestellt und der Argandbrenner gebildet, an dessen Oberfläche die Luft gleitet, während sie sich früher mit dem Gase mischte. Bei allen Leuchtgasen findet dieselbe Erscheinung statt, und es wirkt daher die Zumischung der Luft in gleicher Weise; verschieden aber ist die Fähigkeit der Gase, die Luft zu durchdringen, und deshalb muss die Brenner-Einrichtung eine verschiedene sein, und zwar derartig, dass der richtige Luftzutritt stattfindet, welcher sich durch den Farbenton des ölbildenden Gases kennzeichnet. In dieser Verbindung  $C_n H_n$  ist ein so grosser Wasserstoffgehalt, dass der ausgeschiedene weissglühende Kohlenstoff von dem H gedeckt und zum Weissglühen gebracht wird. Deshalb ist es auch noch Niemand geglückt, eine Kerze anders darzustellen, als durch  $C_n H_n + Hydr.$ , und deshalb liefert die Kerze in ihrer besten Verbrennung das Bild der Verbrennung von  $C_n H_n$ .

Obgleich kein Leuchtmaterial mehr Kohlenstoff weissglühend anzuzeigen kann, als über die Bildung von CO und  $C_2 H_4$  in demselben vorhanden ist, so gelangt doch nicht dieser, sondern nur der geringere Theil zum Leuchten durch die Zumischung der Luft. So werden z. B. 1000 Kubikf. Berliner Steinkohlengas ersetzt durch 2,4 Pfund Benzin oder 6,8 Pfund ölbildendes Gas, 18 Pfund Petroleum, 26 Pfund Rüböl, 34 Pfund Paraffinkerzen, 38 Pfund Wallrathkerzen und 45 Pfund Stearinkerzen.

Die Darstellung des Farbentons der brennbaren Gase in dem Photometer des Verf.'s erfolgt am besten durch das Diaphragma von Foucault, bestehend aus einer dünnen Schicht Stärkemehl zwischen zwei Gläsern, weil hierdurch die Farbe der Lichtstrahlen nicht geändert wird. Die beiden zu vergleichenden Lichtquellen sind feststehend und durch einen Schirm derartig vom Diaphragma getrennt, dass die Strahlen der Lichtquellen sich in der verticalen Mittellinie des Schirmes treffen und hierdurch rechts und links das genaueste Bild der Verbrennung liefern. Da die Entfernung der Lichtquellen vom Diaphragma verschieden ist, und eine Verschiebung des letzteren die lineare Veränderung bewirkt, während das Licht im quadratischen Verhält-

nisse der Entfernung abnimmt, so bildet sich das Differential-Photometer, welches die feinste Einstellung ermöglicht. Wird z. B. eine Normalkerze mit dem Normalgaslicht von 12 Kerzen verglichen, und werden darnach andere Kerzen untersucht, so geben die dann resultirenden Zahlen diejenige Zahl der Kerzen, welche 12 Normalkerzen zu ersetzen im Stande ist, und deshalb kann man mit diesem Photometer die Kerzen sehr genau untersuchen. Von sämmtlichen Kerzen, welche der Verf. untersuchte, hielt die Paraffinkerze am längsten den Zustand der normalen Verbrennung fest, welcher bei jeder Kerze dann stattfindet, wenn der Docht in die oxydirende Zone der Flamme getreten ist und hier verglimmt, ohne aus der Flamme heraus zu sehen. Verglimmt aber der Docht nicht, sondern tritt er aus der Flamme heraus, so hört die normale Verbrennung auf, weil dann durch denselben so viel Luft in die Flamme eintritt, dass die Hälfte der Leuchtkraft verloren gehen kann, wie dies der oben erwähnte Gasbrenner mit variabler Luftzuführung nachweist. Nur in dem Zustande, wo die Kerze so weit entwickelt ist, dass sie den Farbenton der besten Verbrennung erreicht hat, was bei allen Kerzen bei 45 Mm. Höhe bereits stattgefunden hat, bis zu der Flammengrösse, bei welcher der Docht in die oxydirende Zone tritt, darf gemessen werden, und hierbei geben für gleiche Flammenhöhe alle Kerzen gleiche Leuchtkraft, weil die Verbrennung eine gleichartige ist, welche dem Consum proportional bleibt. Alles Kerzenmaterial unterscheidet sich aber nur wie ein Gas aus gleichem Material mit einem variablen Gehalt von  $\text{CO}_2$ , und deshalb wird das verbrauchte Quantum Kerzenmaterial in dem Maasse grösser, als dasselbe Sauerstoff enthält. Hieraus erklärt sich, warum mit Wachs so verschiedene Resultate beobachtet sind, weil der Sauerstoffgehalt des Wachses so sehr verschieden ist; während reines weisses Wachs mit Spermaceti gleich steht, und es auch anerkannt ist, dass die Stearinkerze mit der Normalspermkerze bei gleicher Flammenhöhe vertauscht werden kann, wobei jedoch Stearin 142 Troy Grains und Spermaceti 120 Troy Grains verbraucht. Für die beste Paraffinkerze, bei welcher der Docht in der Flamme verglimmte, ergab sich bei 46 Mm. Flammenhöhe ein Consum von 168 Troy Grains und gleiche Leuchtkraft mit der Normalspermkerze von 120 Troy Grains bei gleicher Flammenhöhe.

Zur Erkennung der richtigen Flammenhöhe dient in dem Photometer des Verf.'s die Millimeterscala an der Normalkerze, und wenn es verlangt wird, kann die Aräometer-Kerzenwage an Stelle der Normalkerze eingestellt werden und zeigt dann durch Steigung von 1 Mm. den etwa in 4 Sekunden stattfindenden Consum von  $\frac{1}{100}$  Grm., resp.  $\frac{1}{10}$  Troy Grain in 2 Sekunden. Dieses Resultat kann wol eine chemische Wage noch übertreffen, aber keine Hebelwage während des Photometrirens. Um die Gasflamme constant zu erhalten, dient ein Regulator mit vollkommen beweglicher Membrane, die durch Pulsation die geringsten Druckschwankungen, welche durch das Hin- und Hergehen der Bülge der trockenen Gasuhr oder durch den Abschluss der Kammern der nassen Gasuhr entstehen, auszugleichen vermag und bei wechselndem Gasdruck absolut regulirt. Zur Einstellung auf das Maximum der Leuchtkraft dient bei Steinkohlengas ein Argandbrenner mit regulirbarem Luftzutritt, welcher auf die Farbe der Normalkerze bei einer vorgeschriebenen



Leuchtkraft von 10 bis 12 Kerzen eingestellt wird, und bei welchem man sich überzeugen kann, dass ein wenig vergrößerter Luftzutritt die Farbe des Gaslichtes bläulicher macht, und dass die Leuchtkraft in Maximo erreicht wird, wenn der Farbenton der Kerze nahezu erreicht ist. In solcher Einstellung zeigt die Experimentiruhr durch den Consum genau den Leuchtwert des Gases im Maximo. Der in der Brennermündung stattfindende Druck muss nahezu 5 Mm. sein, um genügenden Schutz gegen Zugluft zu gewähren. Für die Strassenbeleuchtung wird der Strassenbrenner-Regulator des Verf.'s aufgesetzt, welcher einen Gasdruck in der Brennermündung von 5 Mm. besitzt und dabei das erforderliche Quantum Gas durchlässt, und der bei 10 Mm. bis zum grössten Gasdruck constant bleibt. Dieser Brenner zeigt für Berliner Gas durch den bläulichen Farbenton, dass noch zu viel Luft in die Flamme eindringt; um die Farben zu vermitteln, wird ein grünes Glas vorgeschoben. Berliner Gas ergab für 12 Kerzen in dem Strassenbrenner 5 Kubikf. engl., während dieselbe Leuchtkraft im Argandbrenner mit 4,3 Kubikf. erreicht worden ist, und die Leuchtkraft für 5 Kubikf. im Argandbrenner auf 15 Kerzen stieg. Dieses Verhältniss des offenen Brenners zum Argandbrenner von 4 zu 5 ändert sich bei verschiedenen Gasen in dem Maasse, als ölbildende Gase vorhanden sind, und deutet darauf hin, dass die zur Vergasung kommenden Kohlen so gemischt werden sollen, um wo möglich für 12 Kerzen eine gleich günstige Verbrennung im offenen Brenner wie im Argandbrenner zu ermöglichen; es sind in Deutschland Kohlen vorhanden, welche dies erreichen. Bei den Gasen, welche aus Cannelkohle und Steinkohle zu gleichen Theilen bereitet werden, findet ein solches Verhältniss statt, dass keine günstigere Verbrennung im Argandbrenner erreicht wird, und deshalb wird bei diesen mit dem offenen Brenner gemessen, welcher nahezu gleichen Farbenton zeigt, wie das ölbildende Gas. Derselbe zeigte in Frankfurt a. M. für 2 Kubikf. engl. bis 12 Normalkerzen.

Will man das Gas, statt mit der Kerze, mit der Oellampe vergleichen, so giebt die hydrostatische Lampe mit ca. 1 Grm. Oelverbrauch pro Minute nahezu 12 Kerzen; das überflüssige Oel wird durch die Anzahl der Tropfen pro Minute regulirt. Für das geeignetste Oel erachtet der Verf. das von Keates vorgeschlagene filtrirte Spermacetiöl, welches keiner chemischen Reinigung unterworfen ist. Für 10 Kerzen wurden gebraucht in London 39,3 Grm. Spermol, in Paris 43,66 Grm. bestes Rübol; in seiner Lampe erhielt der Verf. 46,6 Grm. mit Schwefelkohlenstoff gereinigtes Rübol von Heyl. Bei allen Oellampen wird durch die Stellung des gekröpften Cylinders die Farbe der Flamme geändert, ebenso durch den mehr oder weniger verkohlten Docht; deshalb kann der Verf. in der Flamme der Oellampe mit Zugglas keine Normalflamme erkennen. Besser sind die Lampen ohne Zugglas, und es gewährt z. B. eine Flamme aus 4 Th. absoluten Alkohols und 1 Th. rectificirten Terpentins bei einer Flammenhöhe von 55 Mm. das constante Licht einer Normalsperma-kerze für die Dauer einer Versuchsreihe von  $\frac{1}{4}$  bis  $\frac{1}{2}$  Stunde; darnach lässt die Flamme in Folge der Verharzung des Dochtes nach und bedarf neuer Einstellung nach Abputzung desselben. Die beste Darstellung einer Normalkerze erfolgt durch Carburation des Gases

mittelst leichtflüchtiger Oele der Braunkohlen-Destillation in einem Gasbrenner aus 8 Mm. weiter Mündung, umgeben von einem Glaszylinder und derartig regulirtem Luftzuge, dass alles im Gleichgewicht ist, die Flamme zu pendeln beginnt, und die Farbe des ölbildenden Gases resultirt. Eine solche Flamme zeigte bei 57 Mm. Höhe die Leuchtkraft einer Normalkerze und bleibt constant, je nach der Grösse des Carburators und der Zeit des Versuchs. Es tritt hierbei so viel Gas nach, als verdunstet. Ist der Carburator ganz erschöpft, so zeigt Berliner Gas bei einem Consum von 1,2 Kubikf. engl. die Flamme einer Normalkerze bei 67 Mm. Höhe. Auch diese Einstellung wird für gewöhnliches Steinkohlengas nahezu überall dieselbe sein, weil der für die Kerze erforderliche Luftzutritt in diesem Falle maassgebend wirkt, und die Ausströmung aus weiter Mündung im Gleichgewichte mit der Luft ist. In diesem Falle ändert sich für eine Kerze der Consum, aber nicht merkbar die einer Kerze entsprechende Lichthöhe, welche leicht zu controliren ist. Etwas anderes ist es für Oelgas, z. B. in Frankfurt a. M.; hier wurde der Farbenton bei einer Brennermündung von noch nicht 1 Mm. erzielt, und der Strahl wurde 55 Mm. hoch, um der Normalkerze zu gleichen. Hierbei musste ein gewisser Gasdruck gegeben werden, damit man die richtige Luftmischung erziele, und deshalb kann diese Norm nur passen für ein Gas aus gleichem Material dargestellt. Analog diesem Zustande ist der unter dem Namen *Lowe Jet Photometer* bekannte Einloch-Brenner. Eine vollkommen bewegliche Membrane wird belastet, bis der Regulator einen Gasstrahl von ca. 8 Zoll Höhe aus einer Oeffnung in Speckstein entwickelt. Aendert sich der Kohlenstoffgehalt im Gase, so muss sich unter gleichen Bedingungen die Höhe des Strahles ändern, und es muss dabei die geringste Aenderung des Gasdruckes durch den Regulator corrigirt oder durch den multiplicirten Druckmesser abgeändert werden.

Um die Reihe der Photometer zu schliessen, zeigte der Verf. noch das *Tangenten-Photometer* von Bothe<sup>1)</sup> vor, welches auf dem Bunsen'schen Princip beruht, aber für die üblichen Vergleiche des Kerzenlichtes und Gaslichtes nicht empfindlich genug ist, zu anderen Zwecken jedoch dienlich sein kann, z. B. zum Zweck des Vergleichs von Sternenlicht. Hierauf kam zur Vorführung die Signallampe von J. Philipp in Köln. Dieselbe bezweckt, die höchsten Kohlenwasserstoffe zu verwerthen, welche die Luft nicht mehr zum Weissglühen bringt, und welche daher durch Sauerstoffzuführung verbrannt werden müssen. Ein grosser Argandbrenner wurde bei 7 Kubikf. Consum auf 20 Kerzen eingestellt; dabei zeigte die Lampe ein Licht von 80 bis 100 Kerzen, ganz ähnlich dem Magnesiumlicht. Die Kosten dieses Lichtes sind denen einer gleich starken Gasbeleuchtung gleich zu schätzen, mithin pro Stunde für 100 Kerzen etwa 2 Sgr. 6 Pf., weshalb die Lampe in allen Fällen, wo Signallichter erforderlich sind, empfohlen zu werden verdient.

Ogleich die Leuchtkraft jeder Kerze sich mit dem Zustande des ver-

1) Jahresbericht 1867 p. 772.

kohlenden Dochtes fortwährend ändert, kann doch eine bestimmte Leuchtkraft der Probekerze ermittelt werden, welche dem normalen Brennen der Kerze entspricht. Die bisherigen photometrischen Messungen sind mangelhaft, weil dieser Zustand bei der Messung nicht beobachtet wurde. Damit man denselben finde, darf nur von dem Augenblick an gemessen werden, wo der Docht zu glühen beginnt, bis zu dem Punkte, wo der glühende Docht aus der Flamme heraus tritt und hierdurch eine unregelmässige Form der Flamme verursacht. Hierbei muss die Flamme sehr sorgfältig vor jedem Zuge geschützt und die Flammenhöhe messbar sein. Dieser Zustand dauert bei den bisherigen Kerzen nicht lange Zeit; es bildet sich bald am Docht der Knoten, welcher jede photometrische Messung verbietet. Es muss deshalb der Consum bestimmt werden, welcher in der Zeit des normalen Brennens stattfindet, und nicht, wie es bisher der Fall war, der Verbrauch der ungeputzten Kerze während einer Stunde. Zu diesem Zwecke wird ein kurzes Ende der Kerze auf die Aräometerwage gesetzt und durch eine Zeit von nahezu 4 Secunden beobachtet, in welcher  $\frac{1}{100}$  Grm. verbraucht wird; dabei wird die Flammenhöhe markirt, und aus zehn Versuchen das Mittel genommen. Der Versuch wird unterbrochen, sobald der Docht eine Stelle hat, welche nicht in der oxydirenden Zone der Flamme verbrennen will und daher mechanisch entfernt werden muss, damit man den Versuch von neuem beginne. Nur in diesem Zustande der normalen Verbrennung findet zwischen Flammenhöhe, Leuchtkraft und Consum ein solches Verhältniss statt, welches die Reducirung auf Normalkerzen gestattet und für alle Kerzen bei gleicher Flammenhöhe nahezu gleiche Leuchtkraft giebt, vorausgesetzt, dass die verkohlenden Döchte nahezu gleich lang sind. Die Versuche mit den englischen Normal-Wallrathkerzen werden in den Grenzen des stündlichen Consums von 120 bis 140 Troy Grains als proportional betrachtet und ergeben nachstehende Flammenhöhen und Consume bei normalem Brennen:

Flammenhöhe	Consum	Leuchtkraft
45 Mm.	7,77 Grm.	1,00
50 "	8,45 "	1,10
55 "	9,3 "	1,20

Es ist bisher in Deutschland üblich gewesen, bei der Flammenhöhe von ca. 45 Mm. zu messen, weil dies die Flammenhöhe sein soll, welche die den Contrakten zu Grunde gelegten Kerzen damals ergaben. Mit der Verbesserung der Kerzenfabrikation in den letzten 30 Jahren ist aber die normale Flammenhöhe gewachsen; die Normalkerzen zeigen jetzt eine mittlere Flammenhöhe von 50 Millimetern. Um daher zu dem Zustande zu gelangen, die Kerze möglichst unberührt zu lassen und eine lange Periode normaler Verbrennung zu erreichen, ist es rathsam, mit derjenigen Flammenhöhe zu messen, welche von der Temperatur und dem Barometerstande beim Versuch abhängig ist, und durch Reduktion mittelst Rechnung auf die in England als Einheit angenommene Leuchtkraft zu beziehen. In Frankreich versteht man unter der Leuchtkraft einer Kerze das Maximum, welches die Kerze zu geben vermag, und dies stimmt mit dem Zustande des normalen Brennens bei höchster Flammenhöhe überein, ist aber von dem Zustande des Brennens im

unberührten Zustande so wesentlich verschieden, dass man auf Oellampen zurück gekommen ist. Diese ergaben bei jedem Versuch einen anderen Consum pro Stunde und werden auch durch Rechnung auf die Einheit von 42 Grm. Oelconsum reducirt, so lange der Versuch in den Grenzen eines Fehlers von 10 Proc. nach jeder Seite sich bewegt. Es ist hierbei nicht möglich, von dem Consum beim Versuch Abstand zu nehmen, weil dieser von dem Zustande des Doctes und der Stellung des Kropfes des Zugglases abhängig bleibt. Deshalb bleibt für den täglichen Gebrauch die Kerzenhöhe bei normaler Verbrennung das sicherste Mittel, die Leuchtkraft zu ermitteln. Werden die Kerzen auf die Zeitdauer des normalen Zustandes beim Brennen, sowie auf Gleichmässigkeit des Consums pro Stunde untersucht, so ergeben die Paraffinkerzen die besten Resultate und eignen sich deshalb vorzugsweise zu Normalkerzen. Auch ergaben dieselben gleiche Leuchtkraft mit den Wallrathkerzen, während Stearinkerzen bei derselben Flammenhöhe von 45 Mm. sich um circa 10 Proc. schlechter herausstellten. Da der Consum der Paraffinkerzen um nahezu 10 Proc. kleiner ist, als der der Wallrathkerzen für gleiche Leuchtkraft, so ergibt sich für die Benutzung der Paraffinkerzen zu Normalkerzen folgende Regel:

Flammenhöhe	Consum	Leuchtkraft
45 Mm.	7 Grm.	1
50 "	7,6 "	1,1
55 "	8,3 "	1,2 Normal-Wachskerzen.

Seit einem Zeitraum von mehr als 50 Jahren sind die Bemühungen, einen bestimmten Brenner zu finden, mit welchem das Gas der verschiedenen Gasgesellschaften beim Photometrieren gemessen werden sollte, vergeblich gewesen, bis es endlich jeder Gasgesellschaft frei gestellt ist, den Brenner zu wählen, welcher das Maximum der Leuchtkraft giebt. Um dieses für das gewöhnliche Steinkohlengas zu finden, dient an dem in Fig. 116 und 117 dargestellten Photometer der Argandbrenner *c*, welcher so eingerichtet ist, dass der Luftzug zum inneren Zuge mittelst Schieber auf feinen Schlitten stellbar ist, und nur so viel Luft in den inneren Luftzug zugelassen wird, um das Maximum der Leuchtkraft durch den Versuch zu ermitteln. Es ist offenbar, dass für eine vorgeschriebene Lichtstärke von 10 Kerzen dieser anders sein muss, als für 15 Kerzen, während, nach der Beschaffenheit des Gases einmal auf eine bestimmte Lichtmenge adjustirt, es keiner weiteren täglichen Adjustirung bedarf, und demnach die stellbare durch eine feste Vorrichtung ersetzt werden kann. Es wird daher dieser Luftschieber so lange geschlossen, als noch eine Vermehrung der Leuchtkraft stattfindet. Hierbei verlängert sich die Flamme, die Verbrennung erfolgt langsamer, der obere Theil der Argandflamme fängt an sich zu röthen, und der Farbenton auf dem Schirme von Foucault wird nahezu derselbe, wie der der Kerze in ihrer normalen Verbrennung. In diesem Zustande ist das Maximum erreicht und die Beobachtung eine sichere, weil der Farbenunterschied eliminirt ist. Dies ist sowol für das bisherige Bunsen-Photometer, als für das Photometer nach Foucault eine nothwendige Verbesserung, weil es vergeblich ist, die Helligkeit verschiedener Farbentöne messen zu wollen. Die Unsicherheit

dieser Art Messungen wird in dem bisherigen Bunsen-Photometer zwar dadurch verringert, dass in dem durchscheinenden Theile eine Mischung beider Farben erfolgt; ausgeglichen kann jedoch die Verschiedenheit verschieden gefärbter Lichtquellen nicht werden. Eine richtige Messung findet daher nur statt, wenn das Gas in solchen Brennern verbrannt wird, welche mit der Normalkerze nahezu gleichen Farbenton ermöglichen. Dies findet für die Mischgase und Cannelkohlgase bei den offenen Brennern statt, und deshalb bedarf es bei diesen Gasen der Argandbrenner nicht. Für den Vergleich von verschiedenen Gasen ist es besser, die verlangte Leuchtkraft einzustellen und das dazu erforderliche Gasquantum zu ermitteln. Bei dem gewöhnlichen

Fig. 116.

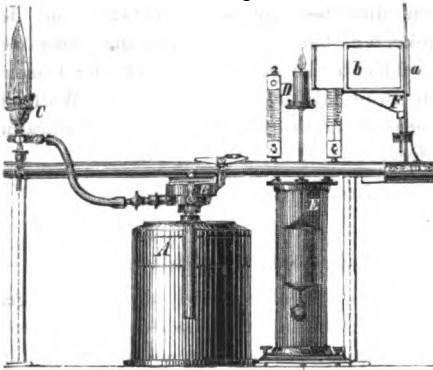
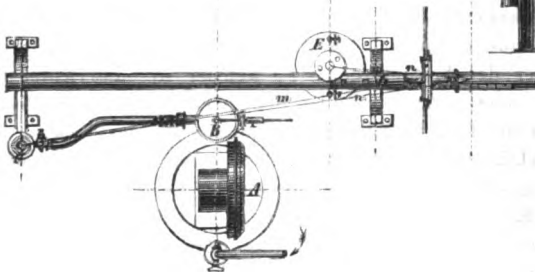
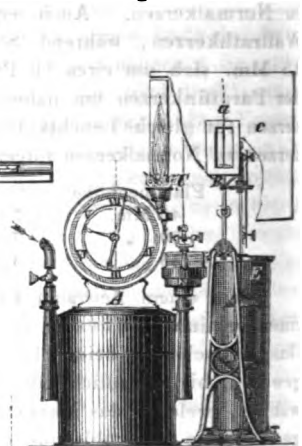


Fig. 117.



12-Kerzen-Gase für 5 Kubikfuss engl. hingegen ist es gerathen, für dieses Quantum eine Umdrehung der messenden Trommel einzustellen und die Leuchtkraft durch den Versuch zu ermitteln. Da die gewöhnlichen Steinkohlengase bei ihrer Ausmündung in die Luft durch Luftmischung zersetzt werden, so müssen die Mündungen so gross genommen werden, dass noch nicht eine Linie Druck im Brenner stattfindet, und um diesen geringen Gasdruck constant zu erhalten, ist ein sehr empfindlicher Gasdruck-Regulator *B* erforderlich, der die Schwankungen des Gasdruckes, welche durch den Schluss und die Oeffnung der messenden Kammern erzeugt werden, auszugleichen vermag. Es muss daher der Gasmesser *A*, sei es ein nasser oder ein trockener,

so gleichmässig als nur möglich arbeiten und der Bewegung den geringsten Widerstand entgegen stellen. In dieser Beziehung gewährt der nasse Gasmesser den Vorzug vor dem trockenen; er leidet nur an dem Uebelstande, dass bei einer frischen Füllung die Leuchtkraft des Gases alterirt wird. Aus diesem Grunde ist von Prof. Graham einer guten trockenen Gasuhr der Vorzug gegeben, während es bisher üblich gewesen ist, mittelst nasser Uhr den Consum zu bestimmen. Wie gross auch die Schwierigkeiten sind, wissenschaftlich exacte Versuche in der Photometrie auszuführen, so grossen Nutzen gewähren dennoch die Feststellungen eines gemeinsamen praktischen Lichtmaasses, und hierzu beizutragen, ist der Zweck dieser Mittheilung.

Was die Abbildungen (Fig. 116 u. 117) anbelangt, so ist *A* ein trockener Gasmesser. *B* trockener Druck-Regulator. *C* Normal-Argandbrenner; bei 3 Kubikfuss Consum Minimaldruck, Maximaleffect und Farbe der Flamme wie das Normallicht. *D* englische Normal-Wallrathkerze; Leuchtkraft 1 Kerze. *E* Kerzen-Aräometer zur Bestimmung des in ca. 3 Secunden verbrannten Materials mit einer Genauigkeit von  $\frac{1}{100}$  Grm., resp.  $\frac{1}{10}$  Troy Grain. *F* Photometer (verschiebbar, beide Lichte feststehend). *a* Transparent mit Schutzwand *c*. *b* Scheidewand zum Trennen des zu messenden Lichtes vom Normallicht. Die resp. Entfernungen der Lichte vom Transparent sind  $m = 32''$ ,  $n = 8''$ ; Verhältniss  $n:m = 1:4$ ; Verhältniss der Leuchtkraft  $n^2:m^2 = 1:16$ .  $m_1 = 36''$ ,  $n_1 = 12''$ ,  $n_1:m_1 = 1:3$ ; Verhältniss der Leuchtkraft  $n_1^2:m_1^2 = 1:9$ .

Wolfsberger<sup>1)</sup> construirte ein Instrument zum Messen der Grösse der Gasflamme.

### *β) Brennmaterialien und Heizung.*

#### **Torf und Braunkohle.**

v. Lamezan<sup>2)</sup> beschreibt die Torfausbeutung nach einem von E. d. v. Diesbach erfundenen Systeme.

O. Jacobsen<sup>3)</sup> analysirte einen sehr dichten schwedischen Torf. Ein auffallend dichter Torf aus der Nähe von Hör in Schonen war gleichmässig braunschwarz und gab eine stark harzglänzende Schnittfläche. Er enthielt nur wenig grössere Holzstücke. Die Dichte des vom Holz befreiten Torfes betrug 1,07. Er verlor bei 100° 11,5 Proc. und gab nach dem Trocknen 5,02 Proc. Asche, ferner 51,38 Proc. C, 6,49 H, 1,68 N (und 35,43 O); die Asche bestand in 100 Thln. aus 1,50 Kali, 0,58 Natron,

1) Wolfsberger, Journ. für Gasbeleuchtung 1871 p. 54; Dingl. Journ. CC p. 103.

2) v. Lamezan, Zeitschrift des österreich. Ingenieur- u. Architekten-Vereins 1871 p. 291; Dingl. Journ. CCII p. 403.

3) O. Jacobsen, Ann. der Chemie und Pharm. CLVII p. 240; Chem. Centralbl. 1871 p. 266.

20,75 Kalk, 1,42 Magnesia, 6,60 Thonerde, 17,34 Eisenoxyd, Spuren Mangan, 1,55 Schwefelsäure, 0,67 Chlor, 6,50 lösliche Kieselsäure, 0,42 Phosphorsäure, 8,43 Kohlensäure und 33,50 Unlöslichem (Sand). Aether entzog ihm 3,26 Proc. einer grünlich grauen Substanz, die bei gewöhnlicher Temperatur fest war, in der Wärme klebte und bei 70° zu schmelzen begann, aber kein Paraffin enthielt; sie bestand aus sauerstoffhaltigen Harzen, wie die von Mulder beschriebenen Torfharze. Benzol nahm etwas mehr Harz auf als Aether; das in Benzol lösliche, in Alkohol und Aether unlösliche, durch Thierkohle nicht ganz zu entfärbende Harz (Deltaharz von Mulder), schmolz nahe bei 70° und enthielt 81,03 Proc. C und 11,98 H (Mulder fand 80,77 C und 12,15 H). Alkoholische Bleizuckerlösung fällte einen Theil der in Aether und Alkohol löslichen Harze. Aus dem heissen alkoholischen Filtrate schied sich beim Erkalten ein ungefärbtes, bei 74—75° schmelzendes Harz aus (Mulder's Gammaharz), das nach wiederholtem Umkrystallisiren aus Alkohol auch beim Trocknen fast farblos blieb; es bildete mikroskopische, zu sternförmigen Gruppen vereinigte Nadeln. Verf. hat ferner bei der Untersuchung verschiedener holsteinischer Torfarten in keiner Paraffin, sondern nur Harzgemenge, wie die beschriebenen, gefunden und zwar in den holzreicheren oberen Schichten weniger (2,5—2,7 Proc. Aether extrakt); Verf. ist daher geneigt, diese Harze mit Mulder für wirkliche Produkte der Torfbildung und nicht für Pflanzenreste zu halten.

Rush Emery<sup>1)</sup> lieferte eine Untersuchung der Jowa-Kohlen und Torf.

E. Storkenfeldt und L. Wenström<sup>2)</sup> schildern die Darstellung der Torfkohle in Schweden.

#### *Literatur.*

- 1) C. F. Zinken, Ergänzungen zu der Physiographie der Braunkohle. Mit 6 lithogr. Tafeln. Halle 1871.

Die vorliegenden Ergänzungen, die sich auf die Eigenschaften der Braunkohle, ihre Entstehung, Arten und Begleiter, auf die Braunkohlenflöze und die Fundorte der Kohlen beziehen, bringen das vom Verf. im Jahre 1866 beendigte Werk über die Braunkohle und ihre Verwendung (Jahresbericht 1864 p. 729; 1865 p. 771; 1866 p. 726) total auf das Niveau des heutigen Standpunktes der Braunkohlenfrage. Es sei warm empfohlen. 3d.

#### **Steinkohlen.**

E. v. Meyer<sup>3)</sup> stellte Untersuchungen an über die in Steinkohlen eingeschlossenen Gase. Da die Frage, ob und welche Gase die

1) Rush Emery, Berg- und hüttenm. Zeit. 1871 p. 130.

2) E. Storkenfeldt und L. Wenström, aus den Annal. der Landwirthschaft durch Polyt. Centr. 1871 p. 135.

3) E. v. Meyer, Journ. für prakt. Chemie IV p. 42; Berg- und hüttenm. Zeit. 1871 p. 355; Chem. News 1871 Nr. 628 p. 271; Dingl. Journ. CCI p. 461; Polyt. Centr. 1871 p. 1184; Chem. Centr. 1871 p. 545.

Steinkohlen eingeschlossen enthalten, bis jetzt, wie es scheint, noch nicht experimentell behandelt worden ist, so hat der Verf. auf Veranlassung H. Kolbe's in Leipzig damit begonnen, Zwickauer Kohlen in dieser Richtung zu prüfen. Nussgrosse Stücke einer solchen harten, dichten Kohle wurden in einen mit frisch ausgekochtem, heissem Wasser gefüllten Kolben eingetragen, und darauf in den Hals desselben ein Gummistopfen eingesetzt, welcher das untere Ende einer offenen Glasröhre umschloss, deren anderes Ende mittelst eines zweiten Gummistopfens in den unteren, verengten Theil einer oben offenen, ebenfalls mit ausgekochtem Wasser gefüllten Schale mündete. Nachdem man das die Kohlen umgebende Wasser in dem Kolben einige Zeit im Sieden erhalten hatte, um die mechanisch adhärirende Luft zum grössten Theil zu entfernen, wurde das aus den Kohlen fortwährend sich entwickelnde Gas in einer mit luftfreiem Wasser gefüllten Glasröhre, die in dem oberen Wasserreservoir des Apparates umgestürzt war, aufgefangen und nach Bunsen's Methode analysirt. Der Verf. giebt hier die procentischen Resultate der Analysen zweier Portionen des aufgesammelten Gases.

I. 16,9 Kohlensäure,
20,4 Grubengas,
53,3 Stickgas,
1,7 Sauerstoff,
7,7 Schwere Kohlenwasserstoffe, durch rauchende Schwefel-
säure absorbirbar.

---

100,0

II. 22,4 Kohlensäure,
22,3 Grubengas,
48,0 Stickgas,
4,1 Sauerstoff,
3,2 Schwere Kohlenwasserstoffe, durch rauchende Schwefel-
säure absorbirbar.

---

100,0

Bemerkenswerth ist die grosse Menge Stickgas und der geringe Gehalt an Sauerstoff. Die untersuchte Kohle war in einem Keller mehrere Monate mit Luft in Berührung gewesen. Der Sauerstoff der absorbirten Luft ist augenscheinlich grösstentheils zur Oxydation der Kohle und Kohlensäurebildung verbraucht. Hervorzuheben ist ferner der Gehalt der Kohle an schweren Kohlenwasserstoffen, welche bis jetzt wol in Steinkohlen noch nicht nachgewiesen sind. Es wäre denkbar, wenn gleich nicht wahrscheinlich, dass diese schweren Kohlenwasserstoffe sich erst während des Erhitzens der Kohle unter Wasser bei 100° gebildet haben. Der Verf. ist eben dabei, durch Ausziehen der Gase bei gewöhnlicher Temperatur mittelst einer Quecksilberluftpumpe zu prüfen, ob dieselbe Kohle, welche beim Erhitzen unter Wasser jene durch Schwefelsäure absorbirbaren Kohlenwasserstoffe ausgiebt, dieselben auch bei gewöhnlicher Temperatur liefert. Ueberhaupt gedenkt er die begonnene Untersuchung auf verschiedene Steinkohlensorten auszudehnen und hofft die Ergebnisse bald mittheilen zu können.

E. Richters<sup>1)</sup> lieferte eine höchst werthvolle Untersuchung der

1) E. Richters, Zeitschrift für das Berg-, Hütten- und Salinenwesen 1871 XIX p. 87—112.



niederschlesischen Kohlen, die sich auf den Heizwerth, den Verkokungswerth und den Vergasungswerth bezieht. R. Gasch<sup>1)</sup> untersuchte die Saarbrücker Steinkohlen<sup>2)</sup>.

P. Havrez<sup>3)</sup> empfiehlt zum Zerkleinern der Kohlen die von Carr construirte Schleudermühle (Desintegrator).

Fr. Crace Calvert<sup>4)</sup> theilt seine Erfahrungen über die Bestimmung des Schwefels in Steinkohlen und Koks mit.

Alf. Philippart<sup>5)</sup> (in Seraing) verbreitet sich über die Entschwefelung des Koks<sup>6)</sup>.

Crampton's System der Anwendung von Kohlenstaub als Brennstoff<sup>7)</sup> ist von W. H. Maw<sup>8)</sup> ausführlich geschildert und besprochen worden.

H. Clayton und Howitt<sup>9)</sup> construirten eine Presse für Kohlenziegel.

A. Hauff<sup>10)</sup> (in Holzmaden) bespricht und empfiehlt die Verwendung des Liasschiefers als Brennmaterial.

Stöhr<sup>11)</sup> macht sehr beachtenswerthe Mittheilungen über die Verkokung der mageren Steinkohlen. Die österreichische Staatsverwaltung hat in den Jahren 1868 und 1869 Verkokungsversuche im Grossen mit nicht kokenden Kohlen der Art anstellen lassen, dass man dieselben mit backenden in gewissen Verhältnissen mengte und dieses Gemenge dann in einem Appolt'schen oder François'schen Ofen verkokte. Die Durchführung der Versuche übernahm auf Ersuchen Director Rexroth in Salzburg bei Saarbrücken auf seinen dortigen grossartigen Koksanlagen. Man versuchte es zuerst mit der Fohnsdorfer Kohle. Bevor man jedoch einen Versuch im Grossen durchführte, wurde zunächst der Aschengehalt derselben bestimmt, und derselbe ergab sich im Mittel zu 2,32 Proc. Dann wurden

1) R. Gasch, Zeitschrift für das Berg-, Hütten- u. Salinenwesen 1870 XVIII p. 49—68.

2) Der erste Theil der Arbeit von R. Gasch ist in der nämlichen Zeitschrift XVI p. 31 veröffentlicht.

3) P. Havrez, Nach der Revue universelle durch Verhandl. des preussischen Gewerbevereins 1871 p. 169; Berg- und hüttenm. Zeit. 1871 p. 279.

4) Fr. Crace Calvert, Chemie. News 1871 XXIV Nr. 612 p. 76; Dingl. Journ. CCII p. 130; Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1871 p. 799; Chem. Centr. 1871 p. 585.

5) Alf. Philippart, Revue universelle 1870 Sept. et Oct. p. 315; Berg- u. hüttenm. Zeit. 1871 p. 101.

6) Vergl. Jahresbericht 1870 p. 783.

7) Jahresbericht 1869 p. 816.

8) W. H. Maw, Engineering 1871 March p. 217; Dingl. Journ. CC p. 358; Berg- und hüttenm. Zeit. 1871 p. 248; Chem. Centr. 1871 p. 456.

9) H. Clayton und Howitt, Engineering 1871 Aug. p. 71; Polyt. Centr. 1871 p. 1145.

10) A. Hauff, Württemberg. Gewerbebl. 1871 Nr. 38 p. 354; Polyt. Centr. 1871 p. 1385.

11) Stöhr, Oesterreich. Zeitschrift für Berg- u. Hüttenwesen 1871 Nr. 28; Dingl. Journ. CCI p. 466; Polyt. Centr. 1871 p. 1048.

Tiegelversuche gemacht, welche namentlich den Zweck hatten, über das Backvermögen und das Ausbringen an Koks Aufschluss zu geben. Das Resultat war, dass die Fohnsdorfer Kohle für sich allein nicht backt; nur bei einer Temperatur, die bedeutend höher war, als die gewöhnliche Koksofentemperatur, sinterten die einzelnen Stückchen im Tiegel etwas zusammen. Die grösseren Stücke entgasen, ohne die Form der Kohle zu verlieren. Das Ausbringen war im Mittel aus einer grösseren Anzahl von Versuchen 52,36 Proc. Nach Constatirung dieser Thatsachen wurde nun der Verkokungsversuch mit einem Gemenge von backender Saarkohle und Fohnsdorfer Kohle angestellt. Die Saarkohle, welche ein mittleres Backvermögen bei einem Ausbringen von 68 Proc. besitzt, wurde in einem Tiegel mit 55 bis 60 Proc. Fohnsdorfer Kohle verkocht, dieser Versuch ergab schon festen Koks. Bei den Versuchen im Grossen in den Oefen nach Appolt'schem und François'schem System wurde ein Mischungsverhältniss zwischen Fohnsdorfer und Saarkohle wie 1:1 eingehalten, welches sehr befriedigende Resultate gab. Nachdem durch diese Versuche festgestellt worden war, dass durch eine Mengung von nicht backender mit backender Kohle ein sehr schöner Koks sich erzeugen lässt, hat man nun die Versuche auf mehrere Kohlengattungen der österreichischen Monarchie ausgedehnt. Es wurde also eine Reihe von solchen Verkokungsversuchen mit Jaworznoer, Miröschauer, Braser und Ostrauer Kohlen durchgeführt, welche wieder in dem oben genannten Etablissement unter der Leitung des Directors Rexroth gemacht wurden. Es wurde zuerst der Aschengehalt der einzelnen oben aufgeführten Kohlengattungen bestimmt, und zwar der der Mährisch-Ostrauer zu 4,38 Proc., der der Jaworznoer zu 7,92 Proc., der der Braser zu 2,65 Proc. und der der Miröschauer zu 4,36 Proc. Diese Ziffern sind die Mittelwerthe von einer Reihe von Einäscherungen. Dann führte man Tiegelversuche mit den einzelnen Gattungen aus, um das Backvermögen einestheils, wodurch man Anhaltspunkte für eine passende Kohlenmischung erhält, und andernteils das Ausbringen an Koks kennen zu lernen. Die Resultate sind folgende: Mährisch-Ostrauer Kohle gab 80,55 Proc., Jaworznoer 51,05 Proc., Braser 56,95 Proc. und Miröschauer 57,45 Proc. Aus diesen Tiegelversuchen und nach den bei denselben erzielten Verkokungsprodukten konnte schon mit voller Sicherheit geschlossen werden, dass die Mineralkohle von Jaworzno, sowie die Braser Kohle aus dem Pilsener Becken an und für sich (ohne Beimengung anderer Kohle) zur Verkokung nicht verwendet werden kann, dass die Miröschauer Kohle zwar für sich verkocht werden kann, dass sie aber als Bindemittel für andere magere Kohlen sich nicht eignet, dass die Kohlen von Mährisch-Ostrau dagegen eine vorzügliche Backkohle ist, die auch mit Vortheil zum Zusammenbacken von magerer Kohle verwendet werden kann. Die mit Mischungen angestellten Verkokungsversuche, welche sowol in Tiegelöfen als auch in grossen Koksöfen (nach den oben angegebenen Systemen) vorgenommen wurden, haben diese Schlüsse vollkommen bestätigt. Dasjenige Mischungsverhältniss, welches als untere Grenze betrachtet werden muss, für welche ein kaum genügendes Zusammenbacken von Kohle von Jaworzno, sowie von Fohnsdorfer Kohle mit Backkohle von Mährisch-Ostrau stattfindet, ist 60

Gewichtstheile Kohle von Mährisch-Ostrau und 40 Gewichtstheile von Jaworzneer oder Fohnsdorfer Kohle. Bei einer Fabrikation im Grossen würde das Verhältniss von 60:40 vielleicht nicht ganz genügen; es müsste aller Wahrscheinlichkeit nach das Mischungsverhältniss von 70 Gewichtsprocenten Mährisch-Ostrauer Kohle mit 30 Proc. magerer Kohle (von Jaworzno oder Fohnsdorf) benutzt werden, um einen festen und transportfähigen Koks zu erzeugen. Allein das Princip der Mengung magerer und fetter Kohlen, um auch die ersteren zur Verkokung zu bringen, ist durch diese Versuche im Grossen hinreichend dargethan, dass man darauf weitere Arbeiten und Vervollkommnungen bauen könne.

C. A. M. Balling<sup>1)</sup> klassificirt die Steinkohlen-Verkokungsöfen in folgender Weise:

A. Oefen, bei welchen die aus denselben tretenden Gase nicht zur Heizung der Oefen selbst verwendet werden.

Backofenförmige Oefen von den verschiedensten Formen, für Chargen von 15—100 Centner, von unvollkommener Wirkung. Die zu Agrappe Bellevue und an andern Orten ausgeführten Modifikationen (Verwendung der Gase zur Ofenheizung) führten zu den Konstruktionen

B. Oefen, bei welchen die aus denselben tretenden Gase zur Heizung der Sohlen- und Seitenwände des Ofens verwendet werden. Diese zerfallen in:

I. Oefen mit einer Thür, welche vor den zweithürigen nachstehende Vorzüge haben: höheres Ausbringen, weil während des Ausziehens durch Luftzug keine Verbrennung stattfindet, und heisserer, zur Verarbeitung magerer Kohlen geeigneterer Gang. Die Koks werden aus den Oefen gezogen und haben die Verkokungskammern

- 1) parallel neben einander liegend; System Jarlot, Smit, Dulait, Talabot;
- 2) parallel über einander liegend; System Frommont, Bourg, Gendebien;
- 3) radial neben einander liegend; System Eaton, Laumonier.

II. Oefen mit 2 Thüren, welche den Vortheil des maschinellen Aufladens haben und somit Ersparung an Zeit und Arbeitslohn gestatten. Sie sind versehen mit

- 1) horizontal neben einander liegenden Verkokungsräumen; die Koks werden herausgedrückt. System von François, François-Rexroth, François-Gobieth, Coppée, Haldy, Fabry, Smet;
- 2) geneigt neben einander liegenden Verkokungskammern; die Koks fallen nach Oeffnen der unteren Thür von selbst herab. System Dubouchet;
- 3) mit vertical neben einander stehenden Verkokungsräumen; die Koks fallen nach Oeffnen der unteren Thür von selbst herab. System Appolt.

<sup>1)</sup> C. A. M. Balling, Techn. Blätter 1871 p. 131; Berg- u. hüttenm. Zeit. 1871 p. 390.

C. Oefen, bei welchen die Verkokungsgase zuerst Condensirvorrichtungen durchziehen und dann erst zur Heizung der Sohle und Seitenwände des Koksovens verwandt werden. System Knab mit Condensationsvorrichtungen nach Hauptart und Carvais, System Pernolet mit Condensationsapparaten nach Benu und Renaut.

### Petroleum als Heizstoff.

Parker und Sunderland<sup>1)</sup> verwenden Petroleum bei Schmelzöfen. Die mit Petroleumdämpfen imprägnirte Luft der Gebläse wird durch die Formen in die Oefen eingeführt. Willard<sup>2)</sup> construirte einen Röstofen für Petroleumfeuerung. Porjetzki<sup>3)</sup> berichtet über die Verwendung des Petroleums zur Heizung auf Schiffen und Locomotiven. Hägerich<sup>4)</sup> construirte einen Petroleumkochapparat, der alle Beachtung zu verdienen scheint.

### Oefen und Feuerungen.

Hennecart<sup>5)</sup> giebt eine Entwicklungsgeschichte der Siemens'schen Gas-Regenerativöfen. Diese Oefen<sup>6)</sup>, Ende 1861 in England zur Glasfabrikation angewendet, wurden in Frankreich nach der Londoner Ausstellung eingeführt. 1862 wurden diese Oefen von verschiedenen Glas- und Hüttenwerken errichtet und verbreiteten sich dieselben schnell, besonders bei der Glasindustrie. Doch folgte diesem Aufschwung 1865 eine lebhafte Reaktion; in Frankreich, Belgien und Deutschland zeigten sich Misserfolge, wie sie überall nach zu kurzen Versuchen vorzukommen pflegen. Gleichzeitig wurden angeblich viel einfachere Systeme angepriesen, die weniger kostspielig, leichter zu betreiben sein und vollständige Gasausnutzung leisten sollten; bei ihnen verwarf man aber den Regenerator, das Hauptelement des Siemens'schen Ofens. Heute besitzt dieser die Oberhand; man hat durch mehrjährige Erfahrungen seinen Werth schätzen gelernt und jene Industriezweige, welche sehr hohe Temperaturentwicklung brauchen, haben ihn be-

---

1) Parker u. Sunderland, Zeitschrift für die deutsch-österreich. Stahlindustrie 1871 Nr. 25; Berg- u. hüttenm. Zeit. 1871 p. 203.

2) Willard, San Francisco Scientif. Press 1871 Nr. 10 p. 249; Berg- u. hüttenm. Zeit. 1871 p. 203 u. 204; Polyt. Centralbl. 1871 p. 781.

3) Porjetzki, Deutsche illustr. Gewerbe-Zeit. 1871 Nr. 33; Polyt. Centrbl. 1871 p. 1109.

4) Hägerich, Deutsche Industriezeit. 1871 p. 374; Polyt. Centralbl. 1871 p. 1411.

5) Hennecart, Bullet. de l'industrie minérale 1871 XV Nr. 2; Berg- und hüttenm. Zeit. 1871 Nr. 47 p. 403; Dingl. Journ. CCII p. 417; Polyt. Centralbl. 1871 p. 636; Deutsche Industriezeit. 1871 p. 483.

6) Jahresbericht 1862 p. 354; 1863 p. 402; 1865 p. 772; 1866 p. 734.

sonders günstig aufgenommen. Der Regeneratorofen bezweckt, zur Temperaturentwicklung des Ofens die durch die Flamme entweichende Hitze zu benutzen. Dies erreicht man durch die Regeneratoren, Kammern von feuerfesten Steinen, durch welche Luft oder Gas, die den Ofen speisen, und die Verbrennungsprodukte, die zur Esse ziehen, abwechselnd in verschiedenen Richtungen strömen. Während die verlorene Flamme durch zwei Kammern eintritt und sich die Hitze bedeutend erniedrigt, gelangen Luft und Gas an dem unteren Theil zweier anderer Kammern an, die vorher erwärmt sind, und erlangen während des Aufsteigens eine zunehmende Hitze. Hat man eine genügende Hitzesteigerung erreicht, so kehrt man die Stromrichtung um; die abgekühlten Regeneratoren erhalten durch den Rauch die verlorene Wärme wieder, während die anderen die Wärme, die sie angesammelt haben, an Luft und Gas abgeben. Die Verbrennung wird also durch Fluida genährt, welche eine sehr hohe Temperatur besitzen und deren erwärmende Thätigkeit zu einer hohen Stufe gelangt. Da die Erfahrung zeigte, dass die Erwärmung der Luft allein ungenügende Resultate liefert, wurde Siemens veranlasst, den Brennstoff in Gas zu verwandeln und dieses mit hoher Temperatur zu verbinden. Indem er das Princip der Gaserzeugung durch unvollständige Verbrennung beibehielt, gab er die Gebläsegeneratoren auf und erfand einen natürlichen Zugofen, welcher bei passend ausgewähltem Brennmaterial leicht zu betreiben und zu unterhalten ist, nach dem Bedarf die Gasproduktion ziemlich gut regelt und eine Pressung erzeugt, welche das Gas bequem und ungefährlich bewegt.

Ein leicht brennender Stoff, der seinen Zustand auf dem Rost gar nicht oder nur wenig verändert, eignet sich am besten zur Gasbereitung. Die Luft durchstreicht leicht die dicke und gleichförmige Schicht; man braucht keine Esse und hat regelmässige Verbrennung. Sie verliert dabei allen Sauerstoff und entweicht bei hinreichender Temperatur, fast ganz in Kohlenoxyd umgewandelt. Leichte Koks oder Cinders eignen sich gut, aber die Grossindustrie kann diese Produkte nicht anwenden, sie hat mit seltenen Ausnahmen Mineralkohlen adoptirt, die neben dem Kohlenstoff noch flüchtige Produkte enthalten, deren Anwesenheit das durch die Verbrennung gewonnene Gas anreichert. Fast alle Steinkohlen passen; freilich in verschiedenem Grade, zum Vergasen bei natürlichem Zuge, nur die mageren Kleinkohlen sind ganz unbrauchbar; sie verstopfen die Roste und verlassen dieselben, ohne die geringste Veränderung erlitten zu haben. Auch die halbfetten und fetten Kohlen, sofern sie sich in Staubform befinden, geben keine guten Resultate; ein Theil der ersteren entzündet sich nicht und fällt hindurch, während die anderen so kompakte Koksklumpen bilden, dass es immerwährender Arbeit bedarf, dieselben zu zerbrechen und die Oeffnungen zu verstopfen, durch welche die Luft hervorströmt und das gebildete Gas nutzlos verbrennt. Am besten passt die vom Staub befreite Stückkohle; der Betrieb ist besonders leicht mit halbfetten Kohlen, die wenig backen und gasreich sind, fast ohne Arbeit niedergehen und ein reiches Brenngas von niedriger Temperatur liefern. Beim Verlassen der Generatoren enthalten die Gase gleichzeitig Verbrennungs- und Destillationsprodukte; sie bestehen aus Kohlenoxyd, einfachem und

schwerem Kohlenwasserstoff, Kohlensäure, Wasserdampf und Stickstoff. Das Verhältniss jedes dieser Elemente wechselt mit der angewendeten Kohle und den Umständen, unter denen sie verbrennt. Aus zahlreichen Analysen, die unter sehr verschiedenen Verhältnissen ausgeführt wurden, erhellt, dass bei Oefen in gutem Zustande die Umwandlung der Kohlensäure in Oxyd um so vollständiger erfolgt, je höher die Temperatur auf dem Roste ist; das Verhältniss jenes Gases kann auf 4 und  $4\frac{1}{2}$  Proc. sinken, dieses dagegen auf 24 und 25 Proc. steigen. Köhlen sich die Herde aber ab, so steigt die Säure auf 8 bis 10 Proc., während das nutzbare Gas auf 15 bis 18 Proc. sinkt. Gleichzeitig bekundet sich eine bedeutende Abnahme in der Gasentwicklung, welche für die Sicherung eines guten Ofenganges zu mangelhaft wird. Der kalte Gang, eigen den schlechten Brennstoffen, kann sich auch bei besseren Kohlen einfinden, wenn dieselben in zu grossen Mengen oder zu nass aufgegeben werden; mässige und regelmässige Chargen und gut aufbewahrte Kohlen, zumal Kleinkohlen, tragen ganz ausserordentlich zu gutem Gange der Generatoren bei. Die Einrichtung dieser Apparate wechselt mit der Natur der zu verbrennenden Kohle; fette, in der Hitze zusammenbackende Kohlen können nur auf verticalen oder sehr wenig geneigten Rostflächen angewendet werden; die Schichten müssen dick sein, 1,20 bis 1,40 Meter ist keine übertriebene Höhe; zahlreiche Oeffnungen müssen das häufige Aufbrechen der Koks gestatten. Für weniger backende Kohlen muss die Neigung kleiner sein; 50 bis 55 Grad und eine Schicht Kohle von 0,80 bis 1,00 Meter genügen. Wendet man sehr magere Kohlen oder kleine Koks an, so gasen dieselben stets sehr leicht und die Rostneigung muss sich 45 Grad nähern. Die Roste werden durch horizontale Treppen oder ca. 30 Grad gegen den Horizont geneigte Stäbe gebildet, jene eignen sich für wenig backende Kohlen, sind leicht zu unterhalten, aber für die Arbeiter ungemein belästigend; diese passen nur für Fettkohlen, welche voluminöse Koks bilden und beim Reinigen nicht massenhaft niedergehen. Eine Combination beider Arten ist oft vortheilhaft. Der Querschnitt des Luftzutritts durch den Rost muss möglichst klein sein, um über den Stäben eine sehr lebhafte Verbrennung zu erzeugen. Bei Fettkohlen schadet eine etwas grosse Oeffnung wenig, wol aber bei schwer brennenden Kohlen. Eine freie Oeffnung von 45 bis 50 Quadratmetern auf jede in 24 Stunden verbrannte Tonne scheint gute Resultate zu liefern.

Die Anbringung der Generatoren muss zwei Hauptbedingungen erfüllen: sie müssen stets mehr Gas liefern als nothwendig ist und demselben in den producirenden Theilen und auf dem ganzen zu durchströmenden Wege hinreichenden Druck geben. Die Anzahl der Generatoren muss so gross sein, dass sie immer gewechselt werden können; unter gewöhnlichen Verhältnissen, d. h. bei Rostflächen von 1,60 bis 1,75 Meter Breite, verwandelt jeder Apparat in 24 Stunden 1800 bis 2200 Kilo Kohlen in Gas. Je nach dem vorhandenen Raum vertheilt man die Generatoren in Gruppen oder Batterien; das Gas vereinigt sich in einem Sammler, der für mehrere Oefen gemeinsam sein kann; jeder dieser letzteren, wie jeder Gaserzeuger muss leicht und vollkommen von den übrigen zu isoliren sein.

Die Pressung ist erforderlich, um in der Brennstoffmasse einen gleichmässigen Luftzug zu sichern, um eine natürliche Gascirculation in den langen Kanälen zu erzeugen und um den Rücktritt der Luft zu verhindern, wodurch partielle Verbrennung oder Explosionen entstehen würden. 3 Meter Niveauunterschied zwischen dem Generatorenrost und der Ofenschle geben genügenden Auftrieb. Ein so starker Terrainunterschied ist aber selten vorhanden und hilft man sich dann mit abkühlenden Hebevorrichtungen. Der ansteigende Theil besteht aus einer Ziegelesse von 4 bis 5 Meter Höhe, die auf den Generatoren steht; die Temperatur des Gases entwickelt eine ansteigende Kraft, die dasselbe in die horizontalen Arme und in die aus Blech bestehenden niedersteigenden stösst. Hierbei kühlt sich das Gas ab und wenn die Querschnitte richtig gewählt sind, so erhält es eine doppelte oder dreifache Dichtigkeit, wie die ursprüngliche; dies erzeugt die Gasbewegung. Der Querschnitt der Leitungsröhren und deren Oberfläche können in ziemlich weiten Grenzen variiren. Kohlen, die ein reichliches, gutes Gas von wenig hoher Temperatur liefern, brauchen nur 10 Quadratdecimeter Querschnitt und 6 bis 8 Quadratm. Oberfläche auf jede in 24 Stunden verbrannte Tonne (20 Ctr.) Kohlen. Bei Fettkohlen thut man besser mit Rücksicht auf den starken Russ und die hohe Gastemperatur gegen 12 Quadratdecim. Querschnitt nur 15 bis 18 Quadratm. Oberfläche pro Tonne zu geben. Unter diesen Umständen können die Gase eine horizontale Entfernung von über 80 Meter geradlinig oder mehrfach gekrümmt durchströmen und am Kanalende doch noch einige Pressung besitzen. Hier kommen sie fast erkaltet und stark condensirt an, d. h. vollständig geeignet, die Vertheilungsklappe und das Umsteuerungsventil frei zu durchstreichen. Aus Gusseisen hergestellt und mit einem Querschnitt zwischen  $\frac{1}{4}$  und  $\frac{1}{3}$  desjenigen des unteren Leistungsarmes halten solche Ventile gut. Sie widerstehen mehrere Jahre, ohne bedeutende Veränderungen zu erleiden. Die Regeneratoren sind zu je vierein in zwei Gruppen vertheilt. Die eine Gruppe steht an dem unteren Theil mit der Gaszuleitung in Verbindung, die andere mit der Luft; beide Fluida sind sonach während ihrer Erhitzung getrennt und vereinigen sich erst an dem Ofenpunkt, wo die Verbrennung beginnen soll.

Die Regeneratoren werden tiefer gestellt als die Oefen; gewöhnlich befinden sie sich direkt unter diesen und dienen als deren Träger. Bei dieser Anordnung treten Gas und Luft, durch ihre Erwärmung stark gepresst, mit Druck in den Ofen, wo die Verbrennung ohne Luftzutritt erfolgt und unabhängig von der Essenswirkung. Der Zug erfordert nicht viel über 15 Meter Höhe und an der Essenspitze 6 bis 8 Quadratdecim. auf jede in 24 Stunden verbrannte Tonne Kohlen. Auf den Werken, welche der Vegetation schädliche Dämpfe erzeugen, besonders auf Glashütten, welche Sulfat anwenden, muss man eine genügende Höhe geben, um die stark condensirten sauren Gase vom Erdboden abzuhalten, deren Einwirkung besonders in der feuchten Jahreszeit ausserordentlich heftig ist. Blecherne Essen sind für die Siemens'schen Oefen nicht vorthellhaft. Die Abkühlung des Rauches und die Erwärmung von Gas und Luft verlangen, um vollkommen zu sein, feuerfeste Steine, deren Grösse und Gewicht mit der erzeugten Temperatur und

der Brennstoffmenge im Verhältniss stehen. Sehr grosse und hohe Regeneratoren sind die besten; man darf sich vor Uebertreibung der Dimension nicht scheuen. Die Steine bilden geradlinige Kanäle, deren Reinigung leicht sein muss; dieser Umstand ist für Glashütten wichtig, wo die in Gasform fortgetragenen Glasstoffe sich in den unteren Ziegelreihen condensiren und schnell Verstopfungen bewirken. Die ersten Siemens'schen Regeneratoren waren sehr beschränkt und ungenügend; der Rauch entwich mit einer Temperatur von 6 bis 700 Grad. Die Kammerdimensionen wurden allmählig erhöht und erhält heute jede Gruppe einen Fassungsraum von 2 bis 3 Kubikm. auf je eine in 24 Stunden verbrannte Tonne Kohlen. Die Regeneratoren für die Luft sind 5 Mal so gross als die für das Gas; an allen aber ist der durch die Steine gebildete Raum genau gleich. Die durch Anwendung der Regeneratorenöfen erzielte Ersparniss an Brennmaterial war beträchtlich, aber sehr wechselnd nach den Umständen, unter denen man sie anwendete. Dieser neue Apparat hat auf den meisten Werken gestattet, die alten Ofendimensionen bei gleicher Arbeitsdauer bedeutend zu erhöhen, oder die Anzahl der Schmelzungen unter Beibehaltung der primitiven Dispositionen zu vergrössern. Der Brennstoffaufwand, sehr oft auch die Arbeit, änderten sich dabei gegen früher nicht und die Ersparniss war ausserordentlich gross. In anderen Industriezweigen, wo verschiedene zwingende Umstände die Beibehaltung der alten Oefen bedingten und wo die Arbeitsdauer durch die Ruhezeiten der Arbeiter begrenzt war, war der Effekt weniger auffällig; eine gewisse Kohlenersparniss wurde dennoch erzielt und ausserdem erhielt man einen Apparat von grosser Produktionsfähigkeit und Anwendbarkeit, dessen Vorzüge um so mehr hervortreten, je besser man ihn in der Praxis kennen lernt.

Fröhlich<sup>1)</sup> liess sich eine Generatorfeuerung patentiren. Dieselbe besteht aus zwei Kammern von feuerfesten Ziegeln, die durch einen kurzen Kanal am Boden mit einander in Verbindung stehen. In der ersten Kammer wird Brennmaterial in Pulverform, das von oben zugeführt wird und allmählig niedersinkt, mittelst Gebläseluft verbrannt, die durch eine Anzahl Formen in der Nähe des Bodens Zutritt. Die hier entstehenden gasförmigen Verbrennungsprodukte entweichen durch den Kanal am Boden nach der zweiten Kammer, welche zeitweilig durch eine Thür nahe am oberen Ende mit Koks oder grossen Stücken nicht bituminöser Kohle versehen wird, so dass die aus der ersten Kammer zuströmenden Gase durch eine glühende Koksäule aufsteigen müssen. Die Gase werden so möglichst vollständig in Kohlenoxyd umgewandelt und können dann nach der Verbrauchsstelle abgeleitet werden. Die Resultate dieser Feuerungsmethode werden als höchst befriedigend bezeichnet.

Eine durch Abbildungen erläuterte Beschreibung einer Kesselanlage für Gasfeuerung auf den *Tees Iron Works* zu Middlesborough bringt *Engineering*<sup>2)</sup>.

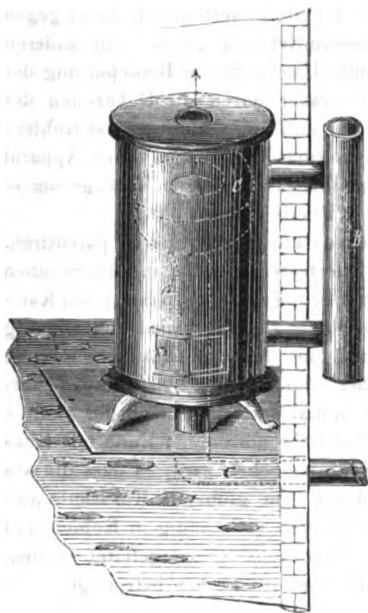
1) Fröhlich, Dingl. Journ. CXCIX p. 72; Berg- u. hüttenm. Zeit. 1871 p. 36; Chem. Centralbl. 1871 p. 191.

2) Engineering 1871 Sept. p. 139; Polyt. Centralbl. 1871 p. 1268.



George<sup>1)</sup> construirte einen Gasofen (Calorigen genannt). Die Haupteinwände gegen die trotz vielfacher Veränderungen doch wenig verbesserten Gasöfen gingen darauf hinaus, dass entweder der grössere Theil der durch das Gas entwickelten Wärme unbenutzt durch den Schornstein entweiche, oder dass das Zimmer, worin der Ofen steht, durch die in dem Zimmer zurückbleibenden Verbrennungsprodukte ungesund gemacht würde. Beiden Uebelständen begegnet das Calorigen. Die ganze durch die Verbrennung des Gases erzeugte Wärme wird ausgenutzt, während die Verunreinigungen der Zimmerluft durch die Ausströmungsöffnung abgeführt werden, welche mit der Einlassöffnung so angelegt ist, dass durch beide Oeffnungen gerade nur so viel Luft hindurch geht, als zur Unterhaltung der Verbrennung und zur Abführung der Verbrennungsprodukte erforderlich ist. Es wird nämlich ein Strom warmer Luft von aussen in das Innere eines Gebäudes hinein geführt, durch den dasselbe zu gleicher Zeit erwärmt und auch mit frischer Luft versorgt wird. Das Calorigen besteht (Fig. 118) aus dem

Fig. 118.



Ofen A, welcher ein Cylinder aus Walzeisen ist, am Boden und oben geschlossen, so dass das Innere desselben, welches den Brenner enthält, ganz gegen die Zimmerluft abgeschlossen ist. Dieser Cylinder ist mit zwei Röhren ausgestattet, von denen die eine nahe am oberen Ende angebracht ist und die Verbrennungsprodukte abführt, während die andere nahe am Boden die zur Verbrennung, die in ihr stattfindet, erforderliche Luft zuführt. Diese beiden Röhren gehen durch die Mauer hindurch und münden in der ausserhalb des Zimmers gelegene cylindrische Kammer B, welche blos am oberen Ende offen ist, weshalb die in den Ofen eintretende Luft mit der den Ofen verlassenden heissen Luft in Berührung kommt; dies bildet einen natürlichen Regulator des Luftstromes und verhindert eine grosse Wärmeverschwendung. Es mag beim ersten Blick unmöglich erscheinen, unter solchen Umständen

die Verbrennung zu unterhalten. Die Schwierigkeit löst sich aber durch die Thatsache, dass, wenn leichte und schwere Luft gleichzeitig in ein Gefäss strömt, die leichte in die Höhe steigt, während die schwerere zu Boden sinkt.

1) George, *Mechanic's Magazine* 1871 Oct. p. 286; *Dingl. Journ.* CCII p. 552; *Polyt. Centralbl.* 1871 p. 1475.

So werden in dem Calorigen die Gasdünste aus dem Raume abgeführt, ohne etwas von der Luft mit fort zu nehmen, und auch ohne Hervorrufung von Zug, da keine Verbindung zwischen dem Ofen und der Zimmerluft besteht. Wenn die Ofenthüre geschlossen ist, so schliesst sie jene vollständig ab, obgleich sie das Licht zu sehen erlaubt. Eine weitere wichtige Eigenthümlichkeit des Calorigens liegt in der Einführung einer gewundenen schmiedeeisernen Röhre C, welche, wie die Abbildung zeigt, mit der äusseren Luft in Verbindung steht. Diese Röhre kann nach dem Zimmer hin geöffnet werden und die in sie eintretende und in ihr den durch die Pfeile angedeuteten Weg nehmende Luft bewirkt eine reichliche Ventilation, obwohl sie bereits eine angenehme und gesunde Temperatur angenommen hat. Bei dieser Anordnung ist der gewöhnliche Gang umgekehrt, indem die Uebelstände in einem gewöhnlichen Zimmer — die Räume rund um die Thüren und Fenster — anstatt ausgiebige Quellen von Zug und Unannehmlichkeit zu sein, die Mittel zum Entweichen der Luft aus dem Zimmer werden. Der Erfinder hat dasselbe Princip auch mit gleichem Erfolg auf Oefen angewendet, welche mit Kohlen oder anderem Brennmaterial geheizt werden. Obgleich bei dieser Anordnung alle Luft, welche für das Zimmer nöthig ist, durch den Ofen in das Zimmer gelangt, so kommt sie doch nie mit überheissem Metall in Berührung, während eine grosse Ersparniss an Brennmaterial erreicht werden soll. Das Calorigen wird bereits in ausgedehnter Weise für die Zwecke des Trocknens und Heizens benutzt und bewährt sich überall. In dem Arsenal zu Woolwich wurden von Fachmännern des Kriegsdepartements Versuche mit dem neuen Ofen angestellt, zu dem Zwecke, um ihn in den verschiedenen zum Arsenal gehörigen Vorrathshäusern etc. anzuwenden.

Im Jahresberichte pro 1869 <sup>1)</sup> wurde über den, nicht zur Ausführung gelangten Plan von C. Westphal u. A. Pütsch in Berlin berichtet, im Fürstenwalde, 5 Stunden von Berlin, Braunkohle in Gas für Heizzwecke zu verwandeln und dieses in Röhren nach Berlin zur Verbrennung in Fabriken und Haushaltungen zu führen. Ein ähnliches Unternehmen wird jetzt <sup>2)</sup> in Graz von dem steiermärkischen Gewerbeverein angeregt und hat Bergingenieur H. Peuckner eine Berechnung aufgestellt, wonach die Kosten einer Anlage zur jährlichen Erzeugung von 60 Millionen Kubikf. Braunkohlengas und einer 3 Meilen langen Röhrenleitung von Voitsberg nach Graz 627,000 fl., die jährlichen Betriebskosten incl. Zinsen rund 74,000, die Einnahmen 184,500 fl. betragen würden.

A. Scheurer-Kestner und Ch. Meunier <sup>3)</sup> haben die Verbrennungswärme von zwei Sorten englischer Steinkohlen aus Wales bestimmt. Die Zusammensetzung derselben war: I. 0,63 Wasser, 87,48 C, 8,68 H, 3,32 Asche, 4,89 O; flüchtiger Theil nach Abzug des

1) Jahresbericht 1869 p. 816.

2) Deutsche Industriezeit. 1871 p. 328.

3) A. Scheurer-Kestner und Ch. Meunier, Compt. rend. LXXIII p. 1061, 1332; Chemic. News 1872 Nr. 631 p. 312; Dingl. Journ. CC p. 459; Chem. Centralbl. 1871 p. 754 u. 826.

Wassers: 50,44 C, 21,28 H, 28,28 O; reine Kohle nach Abzug des Wassers und der Asche 91,08 C, 3,88 H, 5,09 O. II. 0,75 Wasser, 88,36 C, 3,86 H, 3,72 Asche, 3,31 O; flüchtiger Theil nach Abzug des Wassers 40,69 C, 31,39 H, 27,38 O; reine Kohle nach Abzug des Wassers und der Asche 92,49 C, 4,04 H, 3,47 O. Die erste Kohle hinterliess 82,08 Proc. Koks, und ihre Verbrennungswärme, im Calorimeter gemessen, ergab sich gleich 8780 Wärmeeinheiten. Die zweite Kohle hinterliess 81,16 Proc. Koks und die Verbrennungswärme war gleich 8949 Wärmeeinheiten. Die industrielle Prüfung (Verbrennung unter einem Dampfkessel) ergab hiermit übereinstimmende Resultate: I. verdampft 8,826 Liter Wasser per 1 Kilogramm.; II. 9,076 Wasser per 1 Kilogramm. Bei ihren früheren Untersuchungen haben die Verff. dargethan, dass eine gewisse Beziehung zwischen der Zusammensetzung der Steinkohle und ihrer Verbrennungswärme besteht und dass letztere mehr von der Natur der näheren Bestandtheile als von der elementaren Zusammensetzung der Kohle abhängt. Die Zunahme des Wasserstoffgehaltes nämlich hat nicht eine Zunahme der Verbrennungswärme zur Folge. Die obigen Kohlen, welche in ihrer elementaren Zusammensetzung keine grossen Unterschiede zeigen, sind doch sehr verschieden, wenn man ihre nähere Zusammensetzung betrachtet: I. 9,07 Kohlenstoff in Form von Kohlenwasserstoffen, 82,01 nicht flüchtiger Kohlenstoff; Verbrennungswärme 8780; II. 5,14 Kohlenstoff in Form von Kohlenwasserstoffen, 87,35 nicht flüchtiger Kohlenstoff; Verbrennungswärme 8949. Diese beiden Proben bestätigen wieder, was die Verff. schon durch frühere Untersuchungen festgestellt haben, nämlich, dass die Verbrennungswärme der Steinkohle höher als diejenige ist, welche man durch Addition der Verbrennungswärme ihrer elementaren Bestandtheile erhält. Grunert, der sich für die Arbeiten der Verff. sehr interessirt, veranlasste dieselben, die Verbrennungswärme einiger Proben von Lignit zu bestimmen. Die Verff. werden hierüber nächstens Mittheilungen machen und beschränken sich jetzt auf die Angabe, dass die Verbrennungswärme der Lignite geringer ist als die der elementaren Bestandtheile. Es besteht hiernach ein scharfer Unterschied zwischen Steinkohle und Lignit. Ein Versuch mit reiner Cellulose hat ergeben, dass die Verbrennungswärme derselben gleich derjenigen ist, welche sich unter Zugrundelegung des Dulong'schen Gesetzes ergibt.

Die Verff. haben ihre Versuche über die Verbrennungswärme verschiedener Brennmaterialien auch auf die Lignite ausgedehnt und sich dabei desselben Verfahrens, wie früher, bedient. Es zeigte sich hierbei nur eine grössere Schwierigkeit in Folge der Entstehung reichlicher Condensationsprodukte, welche nur durch einen sehr lebhaften Sauerstoffstrom vermieden werden konnte. Es wurden untersucht, I, II, III, drei Sorten französischer Braunkohlen, und IV, V, VI, drei Sorten böhmischer Braunkohlen. (Die mit „Summe etc.“ bezeichnete Rubrik enthält die Summe der Verbrennungswärme der Elemente.)

Verbrennungswärme				Zusammensetzung der rohen Kohle					Zusammensetzung der reinen Kohle				Zusammensetzung des flüchtigen Theiles			
	beob.	ber. n. Dulong	Summe etc.	C	H	O	Wasser	Asche	C	H	O	C	H	O		
I	6483	6395	7270	55,30	3,06	17,41	8,27	15,96	72,98	4,04	22,98	25,78	11,09	63,13		
II	7353	6333	7551	55,26	4,86	18,78	1,00	20,70	70,57	5,44	23,99	43,91	10,37	45,72		
III	6991	5782	7006	56,58	4,15	24,65	7,82	6,70	66,31	4,85	28,84	36,75	9,10	54,15		
IV	7924	8343	8999	72,03	7,78	14,24	2,39	3,56	76,58	8,27	15,15	68,95	10,97	20,08		
V	6358	5759	6979	57,06	4,05	24,68	10,41	3,80	66,51	4,72	28,77	32,56	9,50	57,94		
VI	6311	5927	7010	57,72	3,89	23,78	10,60	4,01	67,60	4,55	27,85	33,28	9,38	97,34		

Die Verbrennungswärme dieser Kohlen schwankt also zwischen 6,300 und 7,900 Cal. für reine Substanz berechnet. Mit Ausnahme einer Sorte, deren Gehalt an Wasserstoff sehr hoch ist, ist die beobachtete Verbrennungswärme grösser als die, welche man nach dem Gesetze von Dulong berechnet, aber bei allen ist sie geringer als die, welche sich aus der Summe der Verbrennungswärme der Elementarbestandtheile ableitet. In dieser Beziehung unterscheiden sich die Braunkohlen ganz wesentlich von den Steinkohlen, bei welchen letzteren die Verbrennungswärme immer grösser war als die der Bestandtheile. Man sieht hieraus, dass man den Heizwerth eines Brennmaterials nicht aus seinen Elementarbestandtheilen ableiten darf, und daher sind alle früheren Rechnungen, welche in dieser Weise ausgeführt worden sind, zu verwerfen. Die Verf. haben auch Verbrennungswärme von Cellulose zu bestimmen versucht, indessen sind sie wegen erheb-

licher Schwierigkeiten zu keinem völlig genügenden Resultate gelangt. Gleichwol glauben sie annehmen zu können, dass die Verbrennungswärme der Cellulose nahezu gleich derjenigen ist, welche sich nach dem Gesetze von Dulong berechnet. Wenn dem so ist, so bilden die drei Substanzen, Cellulose, Lignit und Steinkohle in Bezug auf ihre Verbrennungswärme eine Reihe und der Uebergang der Holzfaser in Lignit und Steinkohle ist mit einer Absorption verbunden; nur ist dieselbe im letzteren Falle beträchtlicher als im ersteren.

Aus der in früheren Jahresberichten<sup>1)</sup> bereits erwähnten Arbeit von A. Scheurer-Kestner u. C. Meunier<sup>2)</sup> stellen wir die Resultate in folgender Tabelle zusammen, im Uebrigen auf die Abhandlung selbst verweisend.

1) Jahresbericht 1869 p. 804; 1870 p. 807.

2) Annal. de chimie et de phys. (4) XXI p. 436; Chem. Centralbl. 1871 p. 522.

Bezeichnung der Kohlen.	Verbrennungswärme			Zusammensetzung der Kohle					Zusammensetzung des flüch- tigen Theiles					Kohlenstoff	
	berechnet	beob- achtet	Kohlen- stoff.	Wasser- stoff.	Sauer- stoff.	Stick- stoff.	Kohlen- stoff.	Wasser- stoff.	Sauer- stoff.	Stick- stoff.	In den Koks	In dem Kohlen- wasserstoff			
Bonchamp	8866	9024	8956	8913	9163	89,96	5,09	3,67	1,28	63,41	18,58	13,12	4,89	80,67	19,33
"	8407	8665	8554	8484	9117	88,38	4,42	6,00	1,20	59,10	15,47	24,18	4,25	81,00	19,00
"	8341	8637	8510	8429	9081	87,43	4,56	6,87	1,14	55,98	16,28	23,47	4,00	81,70	18,30
"	8567	8828	8716	8645	8946	87,49	5,10	6,05	1,35	50,49	20,19	23,98	5,34	85,42	14,58
Saarbrücken															
Duttweiler .	7871	8359	8158	8030	8724	83,82	4,60	10,87	0,71	56,46	12,42	29,21	1,91	74,79	25,03
Altenwald .	7837	8348	8129	7989	8638	83,14	4,73	11,85	0,66	53,79	12,99	31,36	1,86	76,32	23,68
Sulzbach .	7960	8417	8195	8054	8603	83,05	4,95	12,00	—	49,70	14,68	35,62	—	79,84	20,16
Heinitz .	7610	8127	7866	7700	8487	80,49	4,71	14,12	0,68	49,23	12,26	36,75	1,76	76,40	23,60
Von der Heydt .	7699	8308	8058	7901	8462	81,56	4,98	13,46	?	52,73	12,76	34,51	?	74,72	25,28
Friedrichthal .	7311	7991	7699	7514	8457	78,97	4,67	15,77	0,59	49,40	11,24	37,94	1,42	74,00	26,00
Louisenthal .	7056	7825	7495	7285	8215	76,87	4,68	17,85	0,60	47,80	10,79	40,03	1,33	73,05	26,95
Blanzy															
Montceau .	7455	8153	7853	7663	8325	78,58	5,28	16,19	?	58,20	10,26	31,60	?	62,04	37,96
Anthracitarige .	8303	8659	8506	8409	9111	87,02	4,72	8,26	?	49,01	18,54	32,45	?	85,65	14,35
Demain .	7809	8310	8095	7958	9050	83,94	4,43	11,63	?	46,00	14,90	39,10	?	83,81	16,19
Amsin .	7787	8275	8086	7932	9237	84,45	4,21	11,32	?	31,86	18,70	49,50	?	91,44	8,56
Creswell															
Fette Kohle .	8384	8670	8539	8455	9622	88,48	4,41	7,11	?	41,16	22,52	36,32	?	90,88	9,12
Anthracitarige .	8553	8724	8650	8604	9456	92,36	3,66	3,98	?	34,50	34,30	31,20	?	95,66	4,34
Halbette .	8432	8683	8575	8507	9425	90,07	4,10	5,83	?	51,60	20,10	28,30	?	88,30	11,80
Magere .	8585	8797	8705	8647	9263	90,79	4,24	4,97	?	42,00	26,70	31,30	?	92,65	7,35

C. Schinz<sup>1)</sup> verfehlt nicht in gewohnter Weise gegen die vorstehende Arbeit zu Felde zu ziehen.

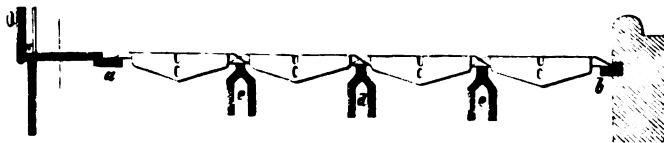
Ueber den Sägespä-n-Schweissofen<sup>2)</sup> hat F. Dagmer<sup>3)</sup> weitere Mittheilungen gemacht, auf die wir einfach verweisen.

J. Haag<sup>4)</sup> (in Augsburg) construirte einen Alarm-Apparat für den Heizer bei Central-Wasser- oder Dampfheizungen.

Die Füllöfen haben in jüngster Zeit durch Rist und Kustermann<sup>5)</sup> eine wesentliche Aenderung dadurch erfahren, dass das Gefäss — in welchem bekanntlich ein grösseres Quantum Brennmaterial auf einmal eingebracht, angezündet, und der Brand mittelst eines, von unten durch das Brennmaterial durchgeführten Luftzuges von oben nach unten geführt wird — transportabel gemacht und mit einer leicht zu handhabenden Regulirklappe in Verbindung gebracht worden ist. Ein solcher Ofen ist in unserer Quelle von Hailer eingehend beschrieben worden.

Für Dampfkessel und andere Feuerungsanlagen hat sich der sehr einfache (in allen deutschen und auswärtigen Staaten patentirte) Planrost von E. Mehl<sup>6)</sup> (technischem Director der Kammgarnspinnerei in Augsburg) durch vielfache Anwendung als sehr zweckmässig bewährt. Dieser Rost kann bei allen grösseren Feuerungen und bei jedem Brennmaterial, sowol grosser Stückkohle, wie Kohlenklein, Gries, gebrauchter Gerberlohe, Sägespänen etc., angewendet werden, da das Durchfallen von unverbranntem kleinem Brennmaterial, wie es bei den bisher gebrauchten Rosten der Fall war, nicht wol möglich ist. Durch möglichst gleichmässige Vertheilung von freier und bedeckter Rostfläche ist es bei dem Mehl'schen Rost ermöglicht, die Luft in höchst gleichmässig dünnen Schichten zutreten zu lassen, wodurch eine schnelle und vollständige Verbrennung des Brennmaterials und eine kräftige Abkühlung der Roststäbe erzielt wird. Der Rost besteht, wie beistehende Skizze (Fig. 119) zeigt, aus Roststäben von 323 Millim. Länge, 6 Millim.

Fig. 119.



oberer, 4 Millim. unterer Eisenstärke und 76 Millim. Höhe. Der zwischen den Roststäben durch die angegossenen Warzen entstehende Luftzuführungsraum hat auf der Oberfläche des Rostes 2 Millim. und unten 4 Millim. Licht-

1) C. Schinz, Dingl. Journ. CCII p. 205.

2) Jahresbericht 1869 p. 816; 1870 p. 805.

3) F. Dagmer, Berg- u. hüttenm. Zeit. 1871 p. 311; Dingl. Journ. CCII p. 352; Polyt. Centralbl. 1871 p. 1297.

4) J. Haag, Dingl. Journ. CXCIX p. 262.

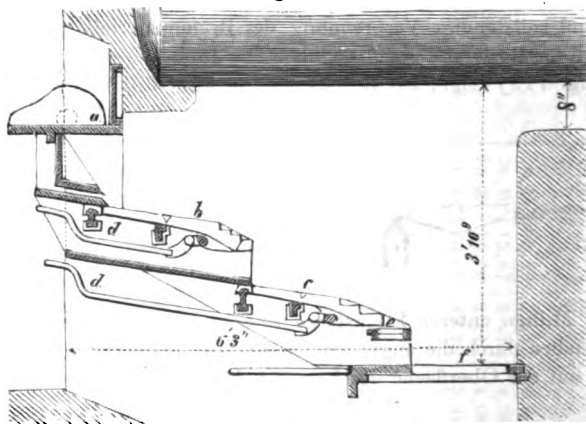
5) Bayer. Industrie- u. Gewerbebl. 1870 p. 360; Dingl. Journ. CC p. 24; Polyt. Centralbl. 1871 p. 220; Deutsche Industriezeit. 1871 p. 65 u. 68.

6) E. Mehl, Deutsche Industriezeit. 1871 p. 92 und 318.

öffnung. Zur Auflage der Roststäbe dienen ausser den Endträgern *a* und *b* ausgehöhlte Querträger *c*, *d*, *e*, deren Eisenstärke an der Stelle, wo die Roststäbe aufliegen, nur 6 Millim. beträgt und die durch ihre Form geeignet sind, einerseits nirgends Raum zum Ablagern von glühender Asche zu bieten und anderseits der Luft nach allen Seiten Zutritt unter und durch die Roststäbe zu gestatten und dadurch die ununterbrochene Abkühlung der Roststäbe zu begünstigen. Die an jeder Seite der Roststäbe befindlichen Ebenen dienen zur leichtern Bewegung während der Ausdehnung derselben. Eine besondere Eigenthümlichkeit liegt darin, dass der Rost sich der Länge nach ganz ungehindert ausdehnen und bei Ausdehnung durch Wärme in einander verschieben kann, ohne irgend die Luftöffnungen zu verändern oder irgendwie in Spannung zu kommen. Nirgends ist ein Querstoss vorhanden, an welchem sich Schlacken anhängen können oder an welchem der Heizer bei der Bedienung des Rostes hängen bleibt; der ganze Rost bildet eine ebene, ganz gleichmässig getheilte Fläche. — Der Preis dieses Rostes einschliesslich der nöthigen Querträger und zweier Holzschablonen, welche zum genauen Einlegen der Rostträger dienen, beträgt pro Quadratmeter 140 fl. stüdd. Währ. oder 12 fl. pro Quadratfuss bayr. Mit dem Rechte des Alleinverkaufes des Mehl'schen Rostes ist von dem Erfinder und Patentinhaber Civilingenieur Albert Schoffer in Augsburg betraut.

Der neuerdings construirte und untenstehend dargestellte Bolzano'sche Klarkohlenrost besteht nach der von G. Wellner<sup>1)</sup> veröffentlichten Beschreibung im Wesentlichen aus einer drehbaren Schüttgasse *a*

Fig. 120.



zum Aufgeben des Brennmaterials, aus zwei Abtheilungen schräg liegender, stufenförmig endender Roststäbe *b* *c* mit solider Handschüttelvorrichtung *d*, dann einer Treppe *e* und einigen herausziehbaren Planrostschiebern *f*. Die

1) Bolzano, Techn. Blätter 1871 p. 186; Dingl. Journ. CCII p. 246; Polyt. Centralbl. 1871 p. 1484; Deutsche Industriezeit. 1871 p. 422.

Schüttgasse *a* befindet sich etwa 9 Zoll über den oberen Roststäben und ist so weit vorgeschoben, dass sich ihr Inhalt beim Umwenden auf die schon brennende Feuerfläche ausleert und gleichmässig auf der obern Abtheilung von Roststäben vertheilt werden kann. Das Brennmaterial, ähnlich wie bei Planrosten oben auf die Glut auffallend, entzündet sich rasch von unten her und besitzt alle Bedingungen einer vollständigen Verbrennung; die Temperatur des Feuerraumes sinkt nur wenig herab, die Glut ist gleichförmiger, das Forciren des Feuers ist ermöglicht. Die Roststäbe *b c* sind unter einem Winkel von  $120^\circ$  nach rückwärts geneigt und in zwei gesonderten Abtheilungen hintereinander so angeordnet, dass man das Feuer auf jeder Partie für sich durch eine in ihrer Flucht gelegene Schürspalte zu schüren und zu putzen vermag. Dies ist von um so grösserer Bedeutung, als eben schlechtes Brennmaterial (Kohlenstaub, Lösche etc.) auf diesen Rosten zur Heizung verwendet werden soll. Das stufenartig geformte Ende der Roststäbe hat den Zweck, grössere Kohlenstückchen, welche bis in den untern Schlackensack herabrollen würden, zurückzuhalten und vollends ausbrennen zu lassen. Die Schüttelvorrichtung *d* besteht aus einem Handhebel, durch dessen Herabdrücken jeder zweite Roststab an den dazwischen liegenden um  $\frac{3}{4}$  Zoll gehoben werden kann und dient bloss dazu, die Roststäbe vor dem Zusammenbacken oder Verschmelzen zu hüten und durch Reinhaltung von Asche den Luftzutritt durch die Rostspalten gleichmässig frei zu erhalten. Andere Schüttelvorrichtungen, besonders die continuirlichen, durch eine Transmission vom Motor aus betriebenen, bezwecken durch das Schütteln ein allmähiges Herabrücken des Feuers, sowie ein Nachrutschen neu aufgelegten Brennmaterials, doch verfällt man dabei, ganz abgesehen von den praktischen Unzukömmlichkeiten einer nothwendigermassen sehr complicirten Maschinerie, in den Fehler, dass die vordersten Kohlenpartien auf vom Feuer entblösste Stellen gelangen und nur äusserst langsam von oben her zur Entzündung kommen können, was der vollständigen Verbrennung directen Abbruch thut. Die Bolzano'sche Schüttelvorrichtung hingegen ist leicht zu handhaben und dem Verderben oder Versagen wenig ausgesetzt. Das Herunterschaffen der ausgenutzten Kohlen von einer Etage zur andern geschieht durch ein Schüreisen und zwar in der Weise, dass immer noch eine Feuerschicht auf den Rostflächen zurückbleibt, um dem darauf gebreiteten frischen Brennmaterial noch die genügende Entzündungstemperatur mittheilen zu können. Die sich bildenden Schlacken gelangen auf den zu unterst befindlichen Planrost *f*, um daselbst noch auszubrennen, und werden hierauf durch Herausziehen der Rostschieber in den Aschenraum herabfallen gelassen. Durch diese Anordnung ist es dem Heizer auf bequeme und saubere Art ermöglicht, das Feuer zu putzen und rein zu halten, ohne dasselbe herabgehen oder den Kessel durch einströmende, schädlich wirkende kalte Luft abkühlen lassen zu müssen, während bei den meisten anderen Rosten der Heizer gezwungen ist, durch die weit geöffnete Heizthüre, die strahlende Glut vor Augen, die zusammengeballten Schlackenstücke gegen sich herauszuzerren; dabei strömt Dampf in den ganzen Feuerraum, die Dampfspannung sinkt um einige Pfunde, und wenn hierauf der Heizer durch neuaufgeworfenes kaltes Brennmaterial die Glut noch in grösserm Maass gestickt hat, so braucht das



Feuer geraume Zeit, um sich auf den frühern Stand zu erholen. In diesen Momenten qualmt der Kamin, die niedrige Temperatur im abgekühlten Feuerraum ist nicht im Stand, die massenhaft sich entwickelnden Gas- und Kohlen-theilchen zur Entzündung zu bringen und ein grosser Theil der Heizkraft geht verloren. Der Bolzano'sche Rost hingegen erzielt die grösstmögliche Gleichförmigkeit der Feuerung und kommt ihm dabei die auffallend tief gewählte Lage der Rostflächen sehr zu statten; denn hierdurch besitzt er einen ungemein grossen Feuerraum, dessen feuerfeste Wandungen ein so bedeutendes Wärmequantum in sich angesammelt halten, dass die aufsteigenden Gase genügende Temperatur zur Entzündung mit dem Sauerstoffe der Luft entleihen können. Freilich geht ein Theil des Effects an strahlender Wärme an eben diese Wandungen mehr verloren als bei kleiner und knapper angeordnetem Feuerraum, doch ist dieser Theil mit Hinblick auf die erzielten Vortheile anderseits verhältnissmässig gering. Die vorzügliche Verwendbarkeit der Bolzano'schen Klarkohlenroste erhellt am Augenfälligsten aus den mit ihnen gewonnenen praktischen Resultaten und zwar nicht nur aus der staunenswerthen Raschheit, mit welcher sich dieselben in den verschiedensten Gegenden Eingang verschafft haben (seit Verlauf eines halben Jahres stehen bereits über 150 Bolzano'sche Roste in Betrieb, so auf der Hütte in Kladno 12 (weitere 10 sind im Bau), am Kübeckschacht 8, in der Dampfmühle Smichow 5, in der Spinnerei Schlan 5, in den Zuckerfabriken Svolenoves 8, Zlonic 6, Hospozin 10, Dux 8 etc. und nimmt ihre Verbreitung sehr raschen Aufschwung), sondern auch aus dem Umstande, dass schlechte Sorten von Brennmaterial, die früher als werthlos und für Dampfkesselfeuerungen unbrauchbar auf die Halde geworfen wurden, auf diesem Roste zu einer ganz vortrefflichen, ziemlich vollständigen Verbrennung gelangen. Diese Erfindung gewinnt hierdurch auch eine grosse Bedeutung in national-ökonomischer Hinsicht, da ein grosser Theil des aus den Schächten geförderten Materials eine ganz beachtenswerthe Werthsteigerung erfahren muss. Schon jetzt kostet Kladnoer Staubkohle 15 Krzr., während sie früher fast werthlos war und die Fuhre mit 1 fl. bezahlt wurde. Im Schlaner Kohlenbecken stieg der Preis der Klarkohle von 2 auf 8 bis 12 Krzr. pro Ctr. loco Grube; im Dux-Brüxer Braunkohlenrevier wird die früher unbeachtete Lösche jetzt sorgsamst verworthen und aufgehoben.

Zur Beförderung der Verbrennung und wenigstens annähernden Rauchverzehrung bringt W. Walker<sup>1)</sup> (in Manchester) nach seinem Patent ein kleines Flügelrad in jeder Feuerthüre an, welches durch aus dem Kessel vermittelt eines kleinen Rohres zugeführten Dampf in Bewegung gesetzt wird. Nach jedesmaligem Nachfeuern und Schliessen der Thür öffnet der Heizer den Hahn dieser Dampfzuleitungsröhre, wodurch Luft über das Feuer geblasen und zufolge der raschen Schraubebewegung der zugeführten Luft ein inniges Vermischen derselben mit dem

---

1) W. und D. Walker, *Mechan. Magazine* 1871 January p. 27; *Dingl. Journ.* CXCIX p. 423; *Württemberg. Gewerbebl.* 1871 p. 196; *Hessisches Gewerbebl.* 1871 p. 188.

sich bildenden Rauch erreicht, sowie endlich der Weg dieses Gasgemisches bis zur Feuerbrücke, also über den heissesten Theil der Feuerung, zu Gunsten der vollkommenen Verbrennung verlängert wird. Nach einiger Zeit wird der Dampfahn geschlossen und hiermit die Bewegung des Flügelrades bis zum nächsten Nachlegen unterbrochen. Ganz in ähnlicher Absicht hat D. Walker (in Leith) eine Anordnung angegeben, nach welcher heisse Luft unter den Rost am hinteren Ende oder in die Feuergase nächst der Feuerbrücke geleitet wird. Dabei soll aber die Erwärmung der Luft nicht, wie dies üblich ist, bloss durch die abziehenden Verbrennungsprodukte geschehen, sondern die Luftleitung soll zur Erreichung einer möglichst hohen Temperatur die heissesten Ofenzüge passiren. Er stellt demnach irgend ein Gebläse ausserhalb auf den Kesseln auf, und treibt durch vom Hauptrohr abgehende Zweigröhren aus Eisen oder feuerfestem Thon, welche die heissesten Feuerkanäle durchziehen, Luft unter die sich bildenden Verbrennungsgase. Der Antrieb des Gebläses erfolgt von der Hauptmaschine aus oder mittelst einer kleinen Donkeymaschine.

Ueber den Kohlenverbrauch bei der Metallgewinnung sind von England aus beachtenswerthe Mittheilungen gemacht worden. Vor etwa fünf Jahren ernannte das englische Gouvernement eine Kommission, welche die in Grossbritannien muthmaasslich vorhandene Menge gewinnbarer Kohle, sowie den jetzigen Kohlenverbrauch ermitteln und sich darüber aussprechen sollte, ob und inwieweit in den verschiedenen Gewerbzweigen aus Unkenntniss oder Nachlässigkeit Brennmaterial verschwendet werde. Der kürzlich erschienene ausführliche Bericht dieser Kommission befürchtet keine baldige Erschöpfung der englischen Kohlenlager; er veranschlagt vielmehr, dass der vorhandene Kohlenvorrath bei einem jährlichen Verbrauch von 115 Mill. Tons à 20 Ctr. mindestens für 1273 Jahre und, wenn der Verbrauch in demselben arithmetischen Verhältnisse wie in den letzten Jahren zunehme, mindestens noch für 360 Jahre ausreichen werde. In Bezug auf die Kohlenverschwendung in den Gewerben lautet die Antwort dahin, dass eine solche allerdings in bedeutendem Maassstab stattfinde, dass aber schon seit längerer Zeit beharrlich eine Verminderung des Brennmaterialverbrauches angestrebt werde und dass in einigen Gewerbzweigen die Grenze einer rationellen Verwerthung fast schon erreicht sei. Die auf Brennmaterialersparniss gerichteten Bestrebungen finden eine mächtige Unterstützung in der Steigerung der Kohlenpreise, die wahrscheinlich bei der immer wachsenden Höhe der Produktionskosten noch weiter fortschreiten werde.

Bei den Verhandlungen der Kommission wurde durch die hervorragendsten Fachleute Englands manche interessante Thatsache und Ansicht zur Sprache gebracht, so dass wir im Nachstehenden wenigstens einen kurzen Ueberblick über den Bericht, und zwar hier zunächst so weit, als er die Metallgewinnung behandelt, geben wollen. In der Eisenindustrie, die über ein Viertel aller in Grossbritannien geförderten Kohlen consumirt, macht sich in neuester Zeit ein ernstliches Bestreben nach besserer Verwerthung des Brennmaterials bemerklich, das allerdings in etwas dadurch beeinträchtigt wurde, dass die meisten derartigen Werke entweder in den Kohlendistricten

oder ganz nahe denselben liegen, wo noch vor nicht langer Zeit der Preis der Kohlen ein höchst geringer war. Bei den Hohöfen, von denen jetzt 670 in Grossbritannien im Gang sind, die über 15 Mill. Tons Kohlen jährlich verbrauchen, ist schon seit längerer Zeit durch Anwendung erhitzter Gebläseluft anstatt kalter eine Brennmaterialersparniss erzielt worden, die von vielen Seiten auf  $\frac{1}{3}$  bis  $\frac{2}{3}$  des gesammten frühern Bedarfes pro Ctr. erzeugtes Roheisen angegeben wird; der Koksverbrauch in Nordengland — unter günstigen Verhältnissen — beträgt jetzt circa 1,3 Ctr. pro Ctr. Roheisen und die hervorragendsten Eisenhüttenleute sind der Ansicht, dass derselbe sich bei noch stärkerer Erhitzung des Gebläsewindes noch etwas, wenn auch nicht viel, werde herabmindern lassen. Weiter werden jetzt alle neuen Hohöfen mit Vorrichtung zum Abfangen der Gichtgase behufs deren Verwerthung zur Winderhitzung, Kesselfeuerung etc. versehen und auch eine bedeutende Zahl älterer Oefen hat derartige Einrichtung erhalten. (Die Verwerthung der Gichtgase hat bekanntlich in England weit langsamer Eingang gefunden als auf dem Continent.) In Bezug auf die von mehreren Sachverständigen ausgesprochene Ansicht, dass ein Hohofen das Brennmaterial um so besser ausnutze, je höher er sei, erklärte sich Lowthian Bell vor der Kommission dahin, dass diese vortheilhafteste Höhe bei mehreren der neueren Oefen, entschieden z. B. bei solchen von 102 Fuss, schon überschritten sei; als vortheilhaftesten Fassungsraum der Hohöfen bezeichnete der Genannte einen solchen von 15,000 Kubikfussen.

Bei Erörterung der Verhältnisse der Schmiedeeisen- und Stahlfabrikation bemerkte Menelaus, Director der Dowlais-Eisenwerke, dass der durchschnittliche Kohlenverbrauch beim Puddeln und Walzen pro Ctr. Stabeisen in Süd-Wales 1,7 bis 2 Ctr. betrage; die abziehenden Gase der Puddel- und Schweissöfen, die nur sehr theilweise verwerthet würden, seien genügend, um allen zum Betrieb der Dampfhämmer und Walzwerke nöthigen Dampf zu erzeugen, wozu jetzt allein in Süd-Wales über 5 Mill. Ctr. Kohlen verwendet würden. Danach lasse sich der Verlust an Brennmaterial in ganz England ermessen, wo im J. 1869 6243 Puddelöfen im Betrieb waren, deren Gase nur in sehr wenigen Fällen verwerthet werden. Doch sei nach dem Vorgange der grössten und bestgeleiteten Werke zu erwarten, dass in wenigen Jahren die Verwerthung der Gase nicht mehr die Ausnahme, sondern die Regel bilden werde. Für das Umschmelzen von 1 Ctr. Stahl werden nach der auch von anderer Seite bestätigten Angabe von C. W. Siemens in Sheffield in den gewöhnlichen Oefen circa 3 Ctr. Koks, in Siemens'schen Oefen dagegen, deren Anlagekosten allerdings mehr als doppelt so hoch sind, nur  $\frac{3}{5}$  Ctr. gebraucht. Bessemer gab an, dass nach seinem Verfahren jetzt in England jährlich 8 Mill. Ctr. Stahl producirt und dabei 10 Mill. Ctr. Kohle gegen die frühere Methode erspart würden. Bei der Darstellung anderer Metalle ist die in neuerer Zeit erreichte Kohlensparniss ebenfalls ansehnlich, wenn auch geringer als beim Eisen. Zur Erzeugung von 1 Ctr. Zinn wurden vor 20 Jahren  $1\frac{3}{4}$  Ctr., jetzt wird 1 Ctr. Kohle gebraucht. — Für das Kupfer gab H. Vivian in der Kommission an, dass der Kohlenverbrauch im Durchschnitt der Jahre 1852 bis 1855 pro Schmelz-

ofen wöchentlich 486 Ctr. betrug, im Jahr 1869 dagegen auf 867 Ctr. herabgegangen war und zwar in Folge der verbesserten Construction des Rostes, der jetzt weit weniger tief liegt als früher, so dass die Kohle vollständiger der Luft ausgesetzt ist. Ausserdem wird durch Anwendung der Gerstenhöfer'schen Röstöfen fast die ganze Kohlenmenge erspart, die früher zum Rösten verbraucht wurde. — Bei der Gewinnung und Entsilberung des Bleies scheint im Lauf des jetzigen Jahrhunderts trotz der allgemeinen Einführung des Pattinsonprocesses keine bedeutende Brennmaterialersparniss erreicht worden zu sein; der Kohlenverbrauch beim Schmelz- und Entsilberungsprocess beträgt etwa  $1\frac{1}{2}$  Ctr. pro Ctr. Blei. — Zur Gewinnung von 1 Ctr. Zink aus Blende waren nach Vivian's Angabe vor 27 Jahren 80 Ctr. Kohle nöthig, wovon 10 Ctr. auf das Rösten entfielen. Jetzt werden, wenn die Erze mässig reich sind, im schlesischen Ofen 10, im belgischen Ofen 6 Ctr. Kohle pro Ctr. Zink verbraucht. Von der Anwendung der Regeneratoröfen ist noch weitere Ersparniss zu erwarten; so hat neuerdings ein Werk, das schlesische Oefen mit Siemens'schen Regeneratoren verwendet, eine Kohlenersparniss von 40 Proc. neben gesteigertem Zinkausbringen erreicht. In der Fabrikation von Glas, Thonwaaren, Ziegeln etc. macht sich das allgemeine Streben nach Brennmaterialersparniss ebenfalls geltend und hat sich dabei das Siemens'sche Regeneratorsystem vielfach sehr vortheilhaft erwiesen. Die Hoffmann'schen Ringöfen geben sicher Kohlenersparniss, sie haben aber, hauptsächlich wegen ihrer hohen Anlagekosten in England noch wenig Verbreitung gefunden<sup>1)</sup>.

### Zündrequisiten.

H. Fleck's Vorschläge<sup>2)</sup>, das Natrium zur Herstellung von Zündrequisiten zu verwenden, gegen welche bereits E. Kopp<sup>3)</sup> gegründete Bedenken erhob, sind nun auch von F. Springmühl<sup>4)</sup> einer Prüfung unterworfen worden. Das Resultat derselben war, wie vorausszusehen, dass das Natrium zu Zündhölzern und allen Zündwaaren, abgesehen von einigen Spielereien, unbrauchbar sei, besonders dann, wenn man nach Fleck's Angabe andere Substanzen zumischt. Das Gemisch erleidet unvermeidlich eine doppelte Zersetzung a) durch die Luft und die Feuchtigkeit derselben, da ein Kautschuküberzug keinen vollkommenen Abschluss gewährt, b) durch die eigene Masse, indem die Zersetzung erfolge auf Kosten des Schwefels oder Schwefelantimons, der Salpetersäure des Salpeters, ja selbst der Kautschuküberzug ist der Zersetzung unterworfen. Der Phosphor habe somit keinen Nebenbuhler im Natrium zu fürchten. (Auch der Verf. eines sehr gut geschriebenen Artikels über phosphorfreie Zündhölzer in der Deutschen Industrie-

1) Deutsche Industriezeit. 1871 p. 392.

2) Jahresbericht 1868 p. 820.

3) Jahresbericht 1869 p. 818.

4) F. Springmühl, Dingl. Journ. CCI p. 56.

zeitung <sup>1)</sup> spricht Fleck's Vorschlägen allen praktischen Werth ab und verweist dieselben gleichfalls in die Kategorie der chemischen Spielereien wie Pharaoschlangen etc. etc.)

Aug. Kriwanek <sup>2)</sup> veröffentlichte die Resultate einer Untersuchung der Zündmasse der schwedischen Sicherheitshölzchen <sup>3)</sup>. Die qualitative Prüfung ergab etwas Feuchtigkeit, Eisenoxydhydrat, Mangansuperoxyd, Schwefel, chlorsaures Kali, neutrales chromsaures Kali, Glaspulver und Leim. Der Gang der im Wiener Polytechnicum bei Prof. Hlasiwetz ausgeführten quantitativen Untersuchung war folgender. 0,838 Grm. sorgfältig abgesprengte Köpfchen wurden mit Wasser ausgelaugt und dadurch das chlorsaure Kali, chromsaure Kali und der Leim gelöst. Mit essigsaurem Bleioxyd gab die Lösung einen Niederschlag von Bleioxyd, Chromsäure und Leim, der getrocknet 0,2803 Grm. = 27,48 Proc. der gewonnenen Substanz wog. Daraus wurde das Bleioxyd als schwefelsaures Bleioxyd, die Chromsäure durch Reduktion und Fällung als Chromoxyd bestimmt; der Rest giebt den Leim.

Schwefelsaures Bleioxyd	0,1886 Grm.	=	16,56 Proc.	Bleioxyd der genommenen Substanz,
Chromoxyd	0,0242	"	=	3,798 " Chromsäure
				27,48 — 20,358 = 7,12 Proc. Leim
				3,798 Proc. Chromsäure = 7,36 Proc. neutrales chromsaures Kali.

Das beim Fällen mit Bleizucker erhaltene Filtrat wurde mit Schwefelwasserstoff behandelt, um den Ueberschuss von Blei zu entfernen, die Lösung eingedampft und geglüht. Dadurch ging das chlorsaure Kali in Chlorkalium über und gab nach dem Versetzen mit salpetersaurem Silberoxyd 0,459 Grm. Chlorsilber = 46,76 Proc. chlorsaures Kali. Der im Anfang mit Wasser ausgelaugte Rückstand wurde mit Salzsäure behandelt, dabei blieb das Glaspulver und der Schwefel ungelöst, welches nach dem Glühen 0,0735 Grm. = 8,77 Proc. Glaspulver gab. In der salzsauren Lösung wurde nach der gewöhnlichen Methode das Eisen und Mangan bestimmt. Es wurden erhalten 0,0338 Grm. Eisenoxyd = 5,39 Proc. Eisenoxydhydrat und 0,0961 Grm. Manganoxyduloxyd = 13,07 Proc. Mangansuperoxyd. Zur Schwefelbestimmung wurden 0,7245 Grm. Substanz mit Salpeter aufgeschlossen und 0,391 Grm. schwefelsaurer Baryt = 7,41 Proc. Schwefel erhalten.

Die Analyse der Reibfläche gab folgende Resultate: Die qualitative Untersuchung mit Zuhülfenahme der quantitativen ergab folgende Verbindungen: dreifach Schwefelantimon, amorphen Phosphor, Eisenoxydhydrat, Mangansuperoxyd und Leim. In 0,5497 Grm. Substanz wurde durch die gewöhnlichen Trennungsmethoden bestimmt:

1) Deutsche Industriezeit. 1871 p. 18.

2) Aug. Kriwanek, Deutsche Industriezeit. 1871 p. 338; Dingl. Journ. CCH p. 391; Polytechn. Centralbl. 1871 p. 1384; Polytechn. Notizbl. 1872 p. 8; Chem. Centralbl. 1871 p. 603; Jahrbuch für Pharm. 1871 XXXVI p. 113; Chem. News 1871 Nr. 633 p. 23.

3) Jahresbericht 1870 p. 814.

Schwefels. Baryt	0,5689 Grm.	= 14,21 Proc.	Schwefel	} 50,34 Proc. dreifach Schwefelan- timon
Antimons. Antimonoxyd	0,155 "	= 28,56 "	antimons. An- timonoxyd	
Eisenoxyd	0,0135 "	= 3,19 "	Eisenoxydhydrat	
Manganoxyduloxyd	0,063 "	= 13,06 "	Mangansuperoxyd.	

Endlich wurde in 0,1755 Grm. Substanz durch Aussüssen mit Wasser und Abdampfen der Lösung der Leim und durch Oxydation und Fällung aus dem Rückstande der Phosphor als pyrophosphorsaure Magnesia bestimmt. Es resultirte 0,0064 Grm. = 3,65 Proc. Leim und 0,188 Grm. pyrophosphorsaure Magnesia oder 29,91 Proc. amorpher Phosphor. Mithin:

	Zündhölzchenmasse	Streichfläche
Glaspulver . . . . .	8,77 Proc.	— Proc.
Leim . . . . .	7,12 "	3,65 "
Neutrales chromsaures Kali . . . . .	7,36 "	— "
Chlorsaures Kali . . . . .	46,76 "	— "
Eisenoxydhydrat . . . . .	5,39 "	3,19 "
Mangansuperoxyd . . . . .	13,07 "	13,06 "
Schwefel . . . . .	7,41 "	— "
Differenz, hygroskopisches Wasser	4,22 "	— "
Dreifach-Schwefelantimon . . . . .	— "	50,34 "
Amorpher Phosphor . . . . .	— "	29,91 "
	100,00 Proc.	100,15 Proc.

W. Jettel<sup>1)</sup> sagt zu vorstehender Notiz, die veröffentlichte Analyse der schwedischen Zündmasse sei in der gegebenen Form für den Praktiker wenig brauchbar. Für's Erste ist bekanntermaassen einfach chromsaures Kali zu Zündmassen nicht zu verwenden, ferner wird nicht Eisenoxydhydrat, sondern gewöhnlich Umbrabrown, also Eisenoxyd, angewendet. Die procentische Zusammensetzung müsste mithin heissen:

Glas . . . . .	8,77 Proc.	
Leim . . . . .	7,12 "	
Zweifach-chromsaures Kali	5,59 "	(statt 7,36 Proc. einfach)
Chlorsaures Kali . . . . .	46,76 "	
Eisenoxyd . . . . .	4,03 "	(statt 5,39 Proc. Eisenoxydhydrat)
Braunstein . . . . .	13,07 "	
Schwefel . . . . .	7,41 "	

Es ist anzunehmen, dass die der Analyse unterzogene Zündmasse nach folgenden einfachen Zahlen zusammengemischt wurde:

Glas . . . . .	1 1/4 Pfd.
Leim . . . . .	1 "
Zweifach-chromsaures Kali	4/5 "
Chlorsaures Kali . . . . .	6 3/4 "
Umbrabrown, Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	1/2 "
Braunstein . . . . .	2 "
Schwefel . . . . .	1 "

In dieser Zusammensetzung muss vor Allem der hohe Schwefelgehalt auffallen, da sich nach der Annahme Wiederhold's der Braunstein der

1) W. Jettel, Deutsche Industriezeit. 1871 p. 418.

Zündmasse mit dem Schwefel zu schwefelsaurem Manganoxydul umsetzen soll, um die höchst lästige Entwicklung von freier schwefliger Säure bei der Entzündung zu vermeiden. Demnach könnten 2 Thle. Braunstein nur  $\frac{1}{2}$  Thl. Schwefel vollkommen in schwefelsaures Manganoxydul verwandeln. Verf. fand diese Ansicht durch den Versuch vollkommen bestätigt; eine nach den obigen Zahlen versuchsweise zusammengesetzte Zündmasse entzündet sich zwar ziemlich leicht an der amorphen Fläche, jedoch mit nur schwach leuchtender Flamme unter Entwicklung bedeutender Quantitäten schwefliger Säure, so dass es kaum möglich war, mehr als 3 bis 4 Hölzchen in einem mittelgrossen Zimmer ohne grosse Belästigung der Geruchs- und Athmungsorgane zu entzünden. Die der Analyse unterzogene, angeblich „sehr verbreitete“ Zündmasse, resp. Hölzchen können daher keine „echten“, sondern nur eine ziemlich unvollkommene Nachahmung dieser gewesen sein. Eine von dem Verf. angewendete „schwedische“ Masse, bei deren Entzündung sich weder schweflige Säure noch sonst ein Geruch entwickelt, enthält auf 1 Gewichtstheil Schwefel nicht weniger als 21 Gewichtstheile chloresäures Kali, also mehr als drei Mal soviel wie die analysirte Zündmasse.

Die Frage der Herstellung phosphorfreier Zündhölzer ist in einem aus Chemnitz (Januar 1871) datirten Artikel<sup>1)</sup> in vortrefflicher Weise besprochen worden, so dass die Redaktion es für indicirt hält, durch Reproduktion desselben zur grösseren Verbreitung der darin gegebenen Winke beizutragen. Die Herstellung phosphorfreier Zündhölzer beschäftigt schon seit einer langen Reihe von Jahren sowol Chemiker als Fabrikanten; eine Menge dahin zielender Vorschriften wurde theils veröffentlicht, theils als Geheimniss verkauft und oft theuer bezahlt. Ein wirklicher Erfolg wurde aber nicht erreicht und zwar wie es scheint, hauptsächlich weil diejenigen Fabrikanten, die sich mit der praktischen Verwerthung der von den Chemikern aufgestellten Formeln abgaben, bei der Herstellung im Grossen auf unerwartete, scheinbar unüberwindliche Hindernisse stiessen, zu deren Beseitigung ihnen entweder die nöthigen chemischen Kenntnisse fehlten, oder aber an deren Opfer sie zurückschreckten, zumal ihnen der Erfolg schliesslich doch immer ein fraglicher zu sein schien. Und so hat wol schon mancher Zündholzfabrikant Hunderte von Thalern für diesen Zweck ausgegeben, scheute sich aber vor den Tausenden, und entschloss sich, den Verlust an Geld und Zeit bedauernd, wieder nach seiner alten Methode zu arbeiten, die ihm erfahrungsgemäss sichern Verdienst garantirte. In neuerer Zeit kamen allerdings mitunter ganz brauchbare phosphorfreie Zündhölzer in den Handel, die Preise derselben waren aber stets höher als die der gewöhnlichen, und ihre Herstellung entsprechend umständlicher, so dass von einer eigentlichen Concurrenz mit den Phosphorhölzern keine Rede sein konnte. Dagegen liegen jetzt von einer neuen Firma [Kalliwoda & Co. in Ortenberg, Grossh. Baden<sup>2)</sup>] die sich erst vor ca. 2 Jahren ausschliesslich zu diesem Zwecke

1) Deutsche Industriezeit. 1871 p. 17. (Vergl. auch Bayer. Industrie- und Gewerbebl. 1871 p. 84; Dingl. Journ. CC p. 243; Polyt. Centralbl. 1871 p. 860; Chem. Centralbl. 1871 p. 377.)

2) Jahresbericht 1870 p. 812.

etablierte, einige Muster nebst den nöthigen Angaben vor, aus denen deutlich erhellt, dass es möglich ist mit den gleichen oder gar geringeren Kosten und wenig Mühe solche phosphorfreie Zündhölzchen fabrikmässig herzustellen. Genannte Firma arbeitet — allerdings erst nach Ueberwindung zahlreicher Hindernisse — jetzt constant nach der gleichen stets sichern (patentirten) Methode und die vorhandenen Muster lassen in der That kaum etwas zu wünschen übrig. Dass solche beim Anstreichen an der Tapete einen schwarzen Strich hinterlassen, kann nicht wohl als Fehler bezeichnet werden, denn die Tapeten sind eben nicht dazu bestimmt als Reibfläche zu dienen; ebensowenig, dass die Reibung an Kleidungsstücken zur Entzündung nicht genügt. Dagegen eignet sich jede harte Fläche, sei es der betreffende Schachtelanstrich, die Wand, Glas, Stein, rauhes Metall, selbst Papier bei etwas raschem leichtem Strich ganz gut.

Ueberblicken wir die früheren Versuche zur Herstellung phosphorfreier Zündhölzchen, so finden wir, dass sich dieselben im Wesentlichen in drei Klassen abtheilen lassen. Die erste derselben umfasst eine Fülle planloser Versuche ohne allen wissenschaftlichen Werth. Vielfach scheint es als ob ohne klaren Grund alle möglichen Substanzen zusammengemischt worden seien, denen man als eigentliche wirksame Stoffe bisweilen ganz gefährliche, explodirende Verbindungen beigab, wie Kalipikrat, knallsaure Salze, Nitromannit etc. oder aber — als Ersatz für den Phosphor — andere Gifte wie Quecksilberpräparate, Cyanverbindungen, chromsaure Salze etc. Es wäre zwecklos, die Unzahl Vorschriften, welche in dieser Weise aufgestellt worden sind, wiederholen zu wollen.

Die zweite Klasse bilden die Versuche mit amorphem Phosphor. In dieser allotropischen Modifikation glaubte man ein herrliches Ersatzmittel für den gewöhnlichen Phosphor zu haben; man glaubte dem Phosphor eben nur seine Feuergefährlichkeit und die Giftigkeit genommen, übersah aber, dass dem rothen Phosphor gerade die Eigenschaft der Entzündlichkeit bei niedriger Temperatur fehlte, welche dem gewöhnlichen Phosphor für die Zündholzfabrikation so ausschliesslich befähigt macht. Die Bestrebungen, den amorphen Phosphor in die Zündholzindustrie einzuführen, führte auf die Erfindung der sogenannten Sicherheitszündhölzer. Diese ursprünglich von R. Böttger empfohlene Methode blieb bei uns so lange unbekannt, bis sie vom Ausland eingeführt wurde.

In die dritte Kategorie gehören die in neuerer Zeit aufgetauchten Vorschläge, das Natrium an die Stelle des Phosphors treten zu lassen, an deren Realisation wol nie gedacht werden kann. Kaum beachtenswerther als das Natrium scheint das chlorigsaure Bleioxyd<sup>1)</sup> zu sein, welchem in Graham-Otto's Lehrbuch der Chemie eine Zukunft für die Zündholzfabrikation in Aussicht gestellt wird. Die oben genannte Firma Kalliwoda & Co. hat auch mit diesem Stoffe Versuche angestellt, und dabei

1) Auf das Bleichlorit ( $\text{PbO}, \text{Cl}_2\text{O}_3$ ) als Bestandtheil der Zündmassen wurde man erst durch die Untersuchungen von Millon und Schiel aufmerksam. Vergl. Gmelin-Kraut, Handbuch der Chemie. 6. Aufl. 1871 III p. 349.



Zündmassen von höchster Empfindlichkeit erhalten, ja zum Theil so leicht zersetzbare Mischungen, dass sich die damit getunkten Hölzchen schon vor dem völligen Trocknen von selbst entzündeten und verkohlten. Aber eben diese leicht eintretende spontane Zersetzung, die, wiewol nur langsam, doch beständig auch schon durch die Kohlensäure der Luft bewirkt wird, verhindert die Verwendung des genannten Salzes zu fraglichem Zweck vollständig; ausserdem gesellt sich dazu noch der sehr hindernde Umstand, dass die Herstellung dieses Präparates nach den bis jetzt bekannten Methoden sehr umständlich und zeitraubend ist und nur eine geringe Ausbeute liefert, die in gar keinem Verhältniss zu dem colossalen Consum stünde.

Es hat sich bis jetzt überhaupt ein einzelner Körper noch nicht vorgefunden, dem die werthvolle Eigenschaft der Leichtentzündlichkeit des Phosphor oder eine durch gleich geringe Temperaturerhöhung zu bewirkende Zersetzbarkeit zukäme, und somit musste man darnach trachten, dasselbe Ziel durch Zusammenbringen zweier polar entgegengesetzter Körper zu erreichen, als welche sich, bis jetzt wenigstens, die unterschwefligsauren Salze, vor allem das betreffende Bleisalz, in Verbindung mit chloresurem Kali ganz besonders geeignet erwiesen. Wiewol diesen beiden Stoffen durchaus kein Privilegium zukommt, und sie mit der Zeit vielleicht durch andere verdrängt werden können, so besitzen sie doch ganz verschiedene Vortheile. Beide sind für sich keinem Verderben unterworfen, sind nicht hygroskopisch, leicht und billig im Handel zu beziehen, und auch ohne Mühe in jedem Quantum beliebig darzustellen.

Es erübrigte somit nur noch für die Praxis, die richtigste Art für deren Verwendung aufzufinden, um nämlich, ohne irgend welcher Gefahr ausgesetzt zu sein, den höchstmöglichen Grad von Empfindlichkeit der damit getunkten Hölzchen zu erreichen. Hier ist es nun wirklich höchst auffällig, dass nach den anerkannt gediegenen und erschöpfenden Arbeiten Wiederhold's aus dem Jahre 1861<sup>1)</sup> nahezu wieder ein Jahrzehnt vergehen konnte, ohne irgend einen bedeutenden Umschwung zur Folge gehabt zu haben. Der Grund ist sicherlich nur der oben bereits erwähnte, dass sich solche Arbeiten im Grossen eben ganz anders gestalten, als bei kleinen chemischen Versuchen. Als Hauptschwierigkeit ergab sich zunächst das Feststellen des richtigen Mischungsverhältnisses beider Stoffe; herrscht nämlich das chloresure Kali vor, so entzündeten sich die Hölzchen unter einer gewissen Detonation, begleitet von heftigem Umherspritzen brennender Partikelchen, so dass oft Augen und Kleider in Gefahr kommen; herrscht dagegen das unterschwefligsaure Bleioxyd vor, so findet die Entzündung der Masse schwieriger statt, die Flamme wird sehr klein, kaum sichtbar und so schwach, dass sie zur Entzündung des Schwefels nicht hinreicht, noch weniger bei Stearin, Wachs, Paraffin u. dergl. Die Atomgewichte der reinen Substanzen geben nahezu ein richtiges Verhältniss. — Eine weitere Aufgabe bestand darin, die Entzündlichkeit der Mischung durch andere Körper, die selbst nicht indifferent sein dürfen, zu

1) Jahresbericht 1861 p. 622.

erhöhen, da auch die feinste Zertheilung und innigste Mischung der Masse, wiewol dieselbe sehr wesentlich ist, allein diesen Anforderungen doch nicht genügen; auch hierin hat Wiederhold vortreffliche Winke gegeben. Besondere Schwierigkeiten bietet endlich die Wahl des Bindemittels, an welches grosse Anforderungen gestellt werden. Dasselbe darf nicht in grosser Menge angewendet werden, weil sonst die Empfindlichkeit der Masse darunter leidet, doch aber muss so viel vorhanden sein, dass die Köpfehen, ohne spröde und abspringend zu werden, vollständig erhärten. In den Zündhölzern von Kalliwoda & Co. sind die erwähnten Schwierigkeiten glücklich überwunden, und da nach gemachter Mittheilung die Herstellung dieser Zündmasse weder mit irgend einer Gefahr verbunden ist, noch auch die Geruchs- und Athmungsorgane belästigt, so dürfte das längst angestrebte Ziel — die Möglichkeit der Verdrängung des Phosphor aus der Zündholzfabrikation — jetzt wol als erreicht betrachtet werden.

Ueber die phosphorfreien Zündhölzchen spricht sich auch W. Jettel<sup>1)</sup> in einer längeren Abhandlung aus. Wir theilen diese sehr beachtenswerthe Arbeit im Auszuge mit. Es vergeht jetzt kaum eine Woche, in welcher man nicht in irgend einem Journal Berichte von Zündwaarenfabrikanten lesen kann, denen es „endlich gelungen ist, nach vielen Versuchen und nicht unbedeutenden Kosten“ die Cardinalfrage der Zündwaarenfabrikation zu erledigen, d. h. phosphor- und giftfreie Zündhölzer zu normalen Preisen herzustellen. Es fehlt darin in der Regel nicht an thatsächlichen Unrichtigkeiten, zumeist wol auch Unkenntniss der Sachlage und Literatur, zum Theil aber sind augenscheinlich nicht ohne Absicht Thatsachen und Behauptungen tendentiös so hingestellt, wie sie dem Betreffenden gerade wünschenswerth erscheinen. Es übersteigt dies kaum die Grenzen erlaubter kaufmännischer Reclame und wäre dagegen durchaus nichts einzuwenden, so lange sie etwa nur Eingang in die gewöhnlichen Tagesblätter findet. Anders aber ist es, sobald dergleichen Abhandlungen in technischen Zeitschriften publicirt werden, dann muss es erlaubt sein, eine sachliche Kritik üben und factuelle Unrichtigkeiten auch als solche hinstellen zu dürfen. So würde ein Dutzend kaum mehr hinreichen, um die Fabrikanten zu zählen, welche sich die Priorität der Erfindung phosphorfreier Hölzer anzueignen belieben. Es lässt sich mit fast positiver Sicherheit annehmen, dass alle diese Zündmassen aus unterschwefligsaurem Bleioxyd und chlorsaurem Kali bestehen; Recepte dieser Art hat in grosser Auswahl Wiederhold in seiner ausgezeichneten Arbeit über „Herstellung phosphorfreier Zündmassen (1861)“ — geliefert. Es ist demnach klar, dass die Behauptung des Einen: er sehe es als speciell seine Erfindung an, in dem unterschwefligsauren Bleioxyd den Substituten für den Phosphor gefunden zu haben, während ein Anderer mit scheinbar demselben Rechte gerade das Gegentheil behauptet und das chlorsaure Kali dafür ansieht, — nichts an der Thatsache

1) W. Jettel, Deutsche Industriezeit. 1871 p. 213; im Auszuge Chem. Centralbl. 1871 p. 377.

ändert, dass Wiederhold zuerst diese Recepte aufgestellt oder wenigstens publicirt hat. Er ist daher als der Erfinder anzusehen und kein Anderer.

Eine zweite Reihe thatsächlicher Unrichtigkeiten und Entstellungen betrifft die Fragen der Entzündlichkeit, Giftigkeit resp. Nichtgiftigkeit und Hygroscopicität der neuen phosphorfreien Hölzer. Allgemein gestehen die Fabrikanten derselben zu, dass sie sich schwieriger als andere entzünden, und preisen dies geradezu als Vorthail, weil ihre Gefährlichkeit in Folge dessen eine geringere wird. Dies hindert allerdings nicht, wenige Zeilen weiter zu schreiben, dass es „den fortgesetzten Bemühungen etc. gelang“, die Schwerentzündlichkeit so weit zu verringern, dass der Unterschied zwischen den phosphorfreien und phosphorhaltigen Hölzern in praktischer Hinsicht gleich Null gesetzt werden könne, also mit anderen Worten: dass sie sich eben so leicht wie Phosphorhölzer entzünden! Wo bleibt dann der Vorthail der eben vorher als besonders gute Eigenschaft gerühmten Schwerentzündlichkeit? Wären diese Hölzer in der That so leichtentzündlich wie Phosphorhölzer herzustellen, dann müssten sie um ein gutes Theil gefährlicher sein als letztere, die immer nur ruhig und langsam abbrennen, weshalb es möglich wird, aus einem ganzen Bündel Hölzer ein oder mehrere brennende herauszuziehen, ehe die übrigen noch Zeit hatten, sich zu entzündn. Explodirt die Masse aber, wie die der phosphorfreien, so theilt sich die Explosion sofort allen Köpfen mit und es geht das ganze Quantum Hölzer verloren. Es muss deshalb als Faktum gelten, dass die phosphorfreien schwerer entzündlich sind als phosphorhaltige. Wie verhält sich nun diesem Faktum gegenüber das consumirende Publikum? Entschieden abweisend! Das Publikum will leicht entzündliche Hölzer und nur solche! Davon kann sich jeder Fabrikant — der es noch nicht wissen sollte — rasch überzeugen: er braucht zu diesem Versuch bloß seine Phosphormasse mit der Hälfte des gewöhnlichen Phosphorquantums herzustellen. Bei dem in Deutschland noch immer gebräuchlichen Phosphorgehalt von 15 bis 50 Proc. werden die mit der Hälfte getunkten Hölzer noch immer viel leichter brennen als phosphorfreie und dennoch werden sofort Reclamationen seitens der Kaufleute über diese Waare einlaufen und der Fabrikant rasch jeden weitem Versuch einstellen, das Publikum an Schwerentzündlichkeit gewöhnen zu wollen.

Die Einführung der phosphorfreien Hölzer ist deshalb sehr schwierig und wird nie eine vollständige sein, d. h. die Phosphorhölzer werden nie ganz verdrängt werden. Die Consequenz daran ist aber wieder die, dass dann auch der Vorthail der „Nichtgiftigkeit“ der phosphorfreien ganz illusorisch wird und wegfällt, weil es absolut keinen Gewinn bringen kann, wenn neben vollkommen giftfreien auch noch giftige im Handel vorkommen. Uebrigens ist die absolute Nichtgiftigkeit der phosphorfreien Hölzer nicht nachgewiesen und dass sie überhaupt weniger giftig sein sollten als z. B. die sogenannten „Sicherheitsbölzer“; denen wird allerdings vorgeworfen, dass sie doppeltchromsaures Kali und die Streichfläche rothen Phosphor enthalten. Dem lässt sich entgegnen, dass manche Fabrikanten chromsaures Eisenoxyd zur Anfertigung ihrer phosphorfreien Massen benutzen, das bei Brandwunden gerade so wie doppeltchromsaures Kali wirkt. Die Menge des rothen Phos-

phor auf den Streichflächen dagegen braucht nur eine höchst geringe zu sein. Verf. hat sich überzeugt, dass ein Phosphorgehalt von 13 Milligramm vollkommen ausreicht, alle in der Schachtel befindlichen Hölzer zu entsünden.

Seitdem man die sogenannten „Sicherheitshölzer“ so vollkommen herstellt, wie sie z. B. vor einigen Jahren von schwedischen Fabriken zuerst wieder in den Handel gebracht wurden, existirt im Publikum kein Bedürfniss für neue Sorten. Die grosse Menge benutzt die billigeren ordinären Phosphorhölzer, die bemittelte Klasse die Sicherheitshölzer, die allen Anforderungen genügen. Alle tendentiösen Entstellungen und alles Schreiben dagegen werden die Vortheile der Phosphor- und Sicherheitshölzer nicht wegdisputiren, ebensowenig wie ihre Nachtheile. Nimmt das Publikum die Vortheile als überwiegend an, so ist damit für den Fabrikanten der Spruch höchster Instanz gethan.

Es ändert nichts an der Sache, dass der um seine Ansicht befragte Gelehrte anders urtheilt. Er hat zu entscheiden, ob weiterhin Phosphor, dessen gefährliche Eigenschaften er kennt, verwendet werden soll, oder Substanzen, die im Vergleich mit jenem allerdings als vollkommen unschädlich und ungefährlich erscheinen müssen. Er schwankt deshalb keinen Augenblick und wirft seine Stimme für die letzteren in die Wagschale. Vom theoretischen Standpunkt aus ist es rein unmöglich, anders zu urtheilen! Verschieden davon liegt aber die Frage für den Fabrikanten, der eine ganze Reihe von Faktoren berücksichtigen muss, will er seine Stellung behaupten. Ihm gilt zunächst der Wunsch des Publikums, von dem er abhängt, dann die grösseren oder kleineren technischen Schwierigkeiten beim Betrieb *en masse*, und gerade diese Faktoren weiss der Theoretiker nicht zu beurtheilen. Eine Fabrik ist wie ein Uhrwerk, es darf kein Theil desselben in Ruhe sein, soll das Werk richtig gehen, und Aufgabe der technischen Leiter ist es, Aufenthalte und Störungen zu vermeiden, die das ganze System der auf weiteste Theilung der Arbeit basirten Einrichtung in Stockung bringen und über den Haufen werfen. Die gewöhnliche Zündmasse z. B. trocknet in ca. 3 bis 4 Stunden an den frisch getunkten Hölzern und auf diesen Zeitraum ist der geordnete Gang der Fabrik eingerichtet. Construirte man nun eine Zündmasse, die viele Vortheile böte, aber erst in 6 oder 8 Stunden den zur Verpackung geeigneten Grad der Trockenheit erlangte, so wäre deren Anwendung den meisten Fabrikanten doch ganz unmöglich, oder nur dann möglich, wenn sie sich entschlossen, mit Anwendung entsprechender Kosten ihre Etablissements umzubauen oder neu einzurichten. Dies thäte man aber wieder nur, wenn begründete Aussicht auf grössern Gewinn vorhanden wäre, um dadurch einmal die durch bauliche etc. Veränderungen entstandenen Kosten zu decken und überdies noch ein kleines Plus über den gewöhnlichen Gewinn zu erreichen. Sind nun diese Aussichten irgendwie zweifelhaft, so unterbleibt jede Veränderung, resp. die Anwendung der oben erwähnten neuen Masse, so warm sich auch Chemiker und Techniker für deren Einführung interessiren mögen.

Aehnliche Gründe sprechen auch bei Anwendung der neuen phosphorfreien Zündmasse ein Wort mit; nach Behauptung vieler Fabrikanten sollen

die damit erzeugten Hölzer nicht theurer verkauft werden als gewöhnliche Phosphorhölzer; anderseits lässt sich absolut nicht annehmen, dass sie sich dem Fabrikanten billiger stellen sollten als jene, woraus folgt, dass der Gewinn höchstens derselbe sein kann wie der bei ordinären Phosphorhölzern. Da nun mit der Einführung der neuen Fabrikation Veränderungen im Betrieb, Störungen, also Kosten eintreten müssen, so wäre diese Betrachtung allein schon hinreichend, viele Fabrikanten zu veranlassen, mit der neuen Masse nicht zu arbeiten. Ausserdem kommen nun noch hinzu die grösseren Schwierigkeiten des Erfolges (weil die Qualität, Lagerfähigkeit u. s. w. der phosphorfreien Masse zum grössten Theil von der schwer bestimmbaran Qualität des Bindemittels abhängt) in Bezug auf den Betrieb wie Verkauf. Es bliebe demnach als wirklicher, letzter und einziger Grund für die Agitation zur Einführung der phosphorfreien Hölzer die Rücksichten auf die Gesundheit der Arbeiter, womit es aber noch gute Wege hat.

Das Resumé der vorstehenden Betrachtung, die wir nur gekürzt wiedergeben konnten, wäre folgendes: 1) Die „giftfreien“ Hölzer sind schwerer entzündlich als andere und deshalb im Publikum unbeliebt. 2) Die „Giftfreiheit“ ist keine absolute, die Hölzer sind nur in einem geringern Grad giftig als Phosphor- oder Sicherheitshölzer. 3) Ihre relative Giftfreiheit ist zwecklos, sobald neben ihnen auch noch giftige gebraucht werden. 4) Der Hygroscopicität, sowie der schweren Entzündlichkeit der giftfreien Masse lässt sich durch auf den Streichflächen angebrachten rothen Phosphor nachhelfen. Dadurch werden aber diese Hölzer nichts anderes als „Sicherheitshölzer“ mit ihren Vor- und Nachtheilen. 5) Das Interesse für die Gesundheit der Fabrikarbeiter ist für die Mehrzahl der Fabrikanten kein Beweggrund für die Fabrikation dieser Hölzer, denn dieses Interesse wird von den meisten Fabrikanten ignorirt. 6) Die Fabrikation dieser Hölzer bringt dem Fabrikanten keinen höhern Gewinn, dagegen mehr Arbeit, Schwierigkeiten und demnach geringere Sicherheit des Erfolges. Man muss demnach zu dem Schluss gelangen: Die Erfindung, resp. Fabrikation der „giftfreien“ Hölzer in der bis jetzt erreichten Qualität hat an dem Standpunkte der Phosphorfrage nichts geändert. Es lässt sich nicht behaupten, dass die Ära der gewöhnlichen Fabrikation vorüber sei und der Phosphor verbannt werden könne. Ein Ding, bei welchem noch so viele Wenn und Aber zur Sprache kommen, ist noch lange nicht spruchreif.

Gegen vorstehende Arbeit W. Jettel's geht der Deutschen Industriezeitung<sup>1)</sup> von Seiten eines süddeutschen Zündholzfabrikanten eine Erwiderung zu, aus welcher wir nachstehende Bemerkungen über die 6 Schlussfolgerungen entnehmen, die W. Jettel am Schluss seines Aufsatzes aufstellte.

1) Die „giftfreien“ Hölzer sind schwerer entzündlich als andere und deshalb im Publikum unbeliebt. „Dass die giftfreien Zündhölzer im Allgemeinen schwerer entzündlich sind als die phosphorhaltigen, ist richtig; es hängt jedoch der Grad ihrer Entzündlichkeit ganz von der Reinheit des unterschwefligsauren Bleioxyd ab. Bei vollständigem Auswaschen dieses Salzes

1) Deutsche Industriezeit. 1871 p. 237; Polyt. Centralbl. 1871 p. 1566.

werden die Hölzchen so empfindlich, dass sie sich schon durch Ritzen mit dem Fingernagel entzünden lassen.“

2) Die „Giftfreiheit“ ist keine absolute, die Hölzer sind nur in einem geringern Grad giftig als die Phosphor- oder Sicherheitshölzer. „Da die Bleisalze ebenfalls zu den Giften gezählt werden, so muss die „nicht absolute“ Giftfreiheit auch zugegeben werden. Der Unterschied zwischen den phosphorfreien und den gewöhnlichen Phosphorhölzchen ist aber doch ein ganz bedeutender. Wie leicht durch letztere eine Vergiftung entsteht, ist zur Genüge bekannt, wogegen der Bleigehalt der neuen Hölzchen selbst bei starkem Genuss höchstens ein Erbrechen, aber nie eine wirkliche Vergiftung zur Folge haben kann. Mit den Sicherheitszündhölzern verhält es sich etwas anders. Nach der ursprünglichen Böttger'schen Vorschrift ist in denselben zwar kein doppelchromsaures Kali enthalten; die Analyse aller sogenannten schwedischen Zündhölzer ergab jedoch einen, oft sogar sehr bedeutenden, Gehalt an diesem Salz, über dessen Wirkung sich die Aerzte einstimmig aussprechen.

3) Die relative Giftfreiheit der „giftfreien“ Zündhölzchen ist zwecklos, sobald neben ihnen auch noch giftige gebraucht werden. „Diese Ansicht ist entschieden unrichtig. Man darf doch nicht allein den Fall absichtlicher Vergiftung berücksichtigen; für eine solche bieten sich ja noch genug andere Stoffe, die in Folge unserer freien Gewerbeverhältnisse Jedermann leicht zugänglich sind. Fahrlässigkeit und Unkenntniss haben auch schon genug Vergiftungen herbeigeführt, und solche Fälle verhüten zu können, wird wol jedem besorgten Familienvater erwünscht sein.“

4) Der Hygroskopicität, sowie der schweren Entzündlichkeit der giftfreien Masse lässt sich durch auf den Streichflächen angebrachten rothen Phosphor nachhelfen. „Die Hygroskopicität der Masse steht mit der Anwendung von amorphem Phosphor nicht im Zusammenhang. Die einzelnen Bestandtheile der phosphorfreien Zündhölzer sind nicht hygroskopisch, somit hängt diese Eigenschaft nur vom Bindemittel ab und lässt sich leicht beseitigen, so dass diese Hölzchen in dieser Beziehung höchstens den sogenannten Salonhölzchen nachstehen, die mit einem besondern Firniss überzogen und sehr theuer sind.

Was die leichte Entzündlichkeit betrifft, so lässt sich dieselbe allerdings durch Anwendung von amorphem Phosphor auf der Reibfläche erhöhen; dies ist aber durchaus nicht nöthig, indem überhaupt schon jeder gut gerauhte Schachtelanstrich vollkommen genügt. Bei den sogenannten Sicherheitszündhölzern dagegen ist der amorphe Phosphor absolut nöthig. Hier kann auch noch in Betracht gezogen werden, dass die schwedischen Zündhölzer die meiste Feuersgefahr bieten. Zur Entzündung des Paraffin oder Stearin, womit die Hölzchen getränkt sind, ist nämlich eine bedeutend höhere Temperatur, resp. grössere Flamme nöthig, als dies beim Schwefel der Fall ist, und daher kommt es, dass beim zufälligen Entzünden eines Hölzchens in der Schachtel plötzlich der ganze Inhalt mit grosser Flamme abbrennt. Findet auf ähnliche Weise bei den phosphorfreien Zündhölzern eine Entzündung statt, so pflanzt sich solche allerdings auch in der ganzen Schachtel weiter, aber

nicht in so rascher, heftiger Weise, dass eine Explosion stattfindet, sowie auch bei gepackten vollen Kisten eine etwa durch Stoss verursachte Entzündung auf die einzelne Schachtel beschränkt bleibt.“

5. Das Interesse für die Gesundheit der Fabrikarbeiter ist für die Mehrzahl der Fabrikanten kein Beweggrund für die Fabrikation dieser (giftfreien) Hölzer, denn dieses Interesse wird von den meisten Fabrikanten vollständig ignoriert. „Hierzu ist nur zu bemerken, dass es in hohem Grad zu bedauern wäre, wenn die darin ausgesprochene Gleichgiltigkeit in solchem Maass stattfände.“

6. Die Fabrikation dieser Hölzer bringt dem Fabrikanten keinen höhern Gewinn, dagegen mehr Arbeit, Schwierigkeiten und demnach geringere Sicherheit des Erfolges. „Es mag zugegeben sein, dass die Fabrikation dieser Hölzer, ohne höhern Gewinn zu bringen, zur Zeit noch mehr Arbeit und Schwierigkeit verursacht; es ändert sich dies aber, sobald — veranlasst durch allgemeinere Annahme dieses Verfahrens — das unterschwefligsaure Bleioxyd in genügender Reinheit und Quantität im Handel zu beziehen ist. Die derzeitigen Handelspreise lassen es keinem Zweifel unterliegen, dass dieses Salz schliesslich für 20 Thlr. oder wenig höher pro Ctr. zu beschaffen sein wird, und dann stellt sich die Masse jedenfalls nicht theurer als gewöhnliche Phosphormasse. Die Herstellung der Masse selbst ist leichter als bei letzterer und mit weniger, resp. keiner Gefahr verknüpft. Das Trocknen der getunkten Hölzchen erfolgt in 3 bis 4 Stunden ohne Anwendung von Wärme und bedarf höchstens bei ganz feuchtem Wetter einer kleinen Nachhülfe. Die Frage, ob durch die Fabrikation phosphorfreier Zündhölzer, soweit solche bis jetzt gediehen, an dem Standpunkte dieses Industriezweiges überhaupt etwas geändert ist, dürfte wol am richtigsten durch eine Aeusserung im Bayer. Industrie- und Gewerbebl. <sup>1)</sup> bezeichnet sein. Referent sagt dabei: „ . . . Die Frage der phosphorfreien Zündhölzer ist hiermit ohne Zweifel in ein neues Stadium getreten — weit entfernt jedoch noch von dem Zeitpunkte, wo an eine entschiedene Verdrängung der Phosphorzündhölzer gedacht werden kann. Es hat dies hauptsächlich darin seinen Grund, dass die überwiegende Majorität mit dem alten Fabrikat zufrieden ist und die Zahl Derer, welche die Nachtheile der Phosphorzündhölzchen zu würdigen wissen, bis jetzt noch eine sehr kleine ist. Hoffen wir indessen, dass die Verbreitung von nun an wenn auch eine langsame, doch sichere und stetige sein wird.“ W. Jettel<sup>2)</sup> sucht in einer Duplik die im Vorstehenden gemachten Einwürfe zu entkräften.

---

1) Bayer. Industrie- und Gewerbeblatt 1871 p. 84.

2) W. Jettel, Deutsche Industriezeit. 1871 p. 307.

# Register.

---

- Adouciren 49.  
Aethylenbasen 374.  
Aetzbaryt 322.  
Aetznatron 242.  
*African Red* 790.  
Alaun 209. 341. 343.  
Alaunschiefer 209.  
Alarmapparat 927.  
Albumin 822.  
Alizapurin 794.  
Alizarin 794. 797. 798. 815.  
Alkali-Acte 238.  
Alkohol 610. 644. 646.  
Alkoholgährung 610. 615.  
Alkoholgehalt der Weine 629.  
Alkoholisiren des Mostes 628.  
Alkohol-Messapparat 646.  
Alkoholometrie 230. 657.  
Aluminate 341.  
Aluminium 3.  
Aluminiumgewichte 3.  
Amalgamation 105. 112. 119. 121.  
Ammoniak 279.  
Ammoniaksalze 278.  
Anilin 761.  
Anilinbraun 774.  
Anilinfärberei 829.  
Anilinfarben 770. 773. 808. 809.  
Anilinöl 761.  
Anilinroth 764.  
Anilinschwarz 762. 775.  
Anilinstempelfarbe 775.  
Anilintusche 775.  
Anilinviolett 774.  
Anthracen 794.  
Anthracenfarben 794. 815.  
Anthrachinon 795.  
Anthraflavinsäure 800.  
Anti-Incrustator 690.  
Apocynumfaser 749.  
Appretur 825.  
Araeometer 267.  
Arsen 195. 207.  
Arsenglas 360.  
Arsenige Säure 257.  
Arsenikalien 195. 360.  
Arsenpräparate 195. 360.  
Aseptin 671.  
Astrakanit 295.  
Aurin 785. 802.  
Anripigment 196.  
Auslaugen 243.  
Backofen 567.  
Baryt 322.  
Barytgläser 593. 413.  
Baumé's Aräometer 270.  
Baumwolle 730. 805.  
Baumwollöl 672.  
Beizen 805. 808. 809.  
Beleuchtung 854.  
Benzoëssäure 378.  
Benzol 760.  
Bérardstahl 88.  
Berlinerblau 321.  
Bessemereisen 10.  
Bessemerflamme 93.  
Bessemerkupfer 154.  
Bessemersproben 11. 94.  
Bessemerprocess 10. 93.  
Bessemerspectrum 93.  
Bessemerstahl 10. 84. 91. 93.  
Bessemerwerk in Seraing 91.  
Bier 632.  
Blaufärben 758.  
Blei 184.  
Bleianalysen 187. 189.



- Bleicherei 825.  
 Bleientsäuerung mit Zink 97. 99.  
 Bleiglätte 185.  
 Bleiglanz 184.  
 Bleilegirungen 189.  
 Bleiloth 166.  
 Bleipräparate 363.  
 Bleiröhren 180. 190.  
 Bleizucker 362.  
 Blende 182.  
 Blutlaugensalz 321.  
 Boboepulver 319.  
 Bolzano's Klarkohlenrost 928.  
 Borax 322.  
 Branntwein 650.  
 Brasilin 756.  
 Brauerei 632.  
 Braunkohle 912.  
 Braunkohlengas 923.  
 Braunsteinregeneration 255.  
 Brennerei 650.  
 Brennofen 497. 529.  
 Brokate 527.  
 Brom 258. 292.  
 Bromal 372.  
 Bromalhydrat 372.  
 Bromproduktion 258. 292.  
 Bromwasserstoffsäure 259.  
 Bronze 162.  
 Bronzefarben 165.  
 Brot 564.  
 Brotsurrogate 568.  
 Buntfeuer 320.  
 Butter 665.  
 Butterproduktion 665.  
 Cacaobutter 678.  
 Cadmium 356.  
 Californisches Gährungsverfahren 631.  
 Campobellogelb 786.  
 Carbonsäure 777. 778.  
 Carboxygenlicht 264.  
 Carnin 665.  
 Casein 820.  
 Cement 503. 504. 521. 529.  
 Cement, Scott'sches 504. 521.  
 Cement aus Grünstein 521.  
 Centrifuge 578. 580.  
 Cerise 773.  
 Chapman's Weizenmehl 554.  
 Chemische Fabrikindustrie 201.  
 Chemische Präparate 278.  
 Chemisch-trockene Reinigung 826.  
 Chilenisches Kupfer 155.  
 Chilesalpeter 300.  
 Chinesisch Grün 756.  
 Chlor 243.  
 Chloräthyliden 374.  
 Chloral 365. 369.  
 Chloral-Chloroform 373.  
 Chloralhydrat 365.  
 Chloralometer 369.  
 Chloralum 706.  
 Chloraluminium 343. 643.  
 Chloratpulver 316.  
 Chlorcalcium 326.  
 Chlordarstellung 243.  
 Chlorkalium 279.  
 Chlorkalk 255.  
 Chlornatrium 293.  
 Chloroform 373.  
 Chlorometrie 255. 256. 257.  
 Chlorstickstoff 316.  
 Chromgrün 357.  
 Chrompräparate 356.  
 Chromsäure 356.  
 Chrompyrometer 93.  
 Chromoskop 597.  
 Cloakenstoffe 690. 701.  
 Cochenille 754.  
 Coloniapulver 310.  
 Colorimeter 759.  
 Concentration der Schwefelsäure 227.  
 Conditioniren der Wolle 712.  
 Conservation des Fleisches 663.  
 Conservation des Holzes 848.  
 Conservation der Milch 664.  
 Corallin 785. 802.  
 Cyankalium 321.  
 Dampfbrauapparat 634.  
 Dampfpuddelofen 71.  
 Dauerhaftigkeit von Holz 852.  
 Deacon's Chlorprocess 243.  
 Denitritthurm 222.  
 Designollepulver 319.  
 Desintegrator 544. 914.  
 Desinfection 695. 701.  
 Desinfections pasta 706.  
 Desinfections pulver 705.  
 Desinfectionstafeln 706.  
 Dextrin 556. 559.  
 Differential-Photometer 903.  
 Diffusion 571. 577.  
 Dinasteine 486.  
 Drainröhrenpresse 495.  
 Druckregulator 897.  
 Dynamit 309.  
 Dynamitpatronen 310. 311. 317.  
 Edelsteine 455.  
 Eis 692.  
 Eisen 3. 54. 77.  
 Eisenaun 353.  
 Eisenchlorid zur Kupferextraction 139.  
 Eisenmailliren 52.  
 Eisenerze, Reinigen derselben 13.

- Eisenhütten** 20. 77.  
**Eisenhüttenkunde** 200.  
**Eisengiesserei** 33. 198.  
**Eisenmangan** 27. 30. 33.  
**Eisenmennige** 353.  
**Eisenoxyd** 81. 343. 344. 884.  
**Eisenproduktion** 53.  
**Eisenproduktion in Amerika** 53.  
     " in Elsass-Lothringen 54.  
**Eisenpulver** 352.  
**Eisenüberzug** 183.  
**Eisenvitriol** 352.  
**Elektrisches Licht** 873.  
**Eismaschinen** 693.  
**Ellershausen-Process** 61. 63. 77.  
**Emalliren** 52.  
**Entfetten von Wolle** 711.  
**Entglasung** 398.  
**Enthülsen des Getreides** 531.  
**Entfetten der Knochen** 678.  
**Entsilberung mit Zink** 97.  
**Erdbohren** 311.  
**Erdöl** 859.  
**Essig** 658.  
**Essigbereitung** 658.  
**Exhaustor** 886.  
**Explosionen** 312.  
**Explosive Substanzen** 3. 303. 312. 320.  
**Extractum carnis** 663.  
**Fabrikindustrie, chem.** 201.  
**Färberei** 748. 803.  
**Farben** 338.  
**Farbenmaass** 596.  
**Farbstoffe** 748.  
**Feldspath** 325.  
**Ferment** 619.  
**Ferrocyanalkium** 321.  
**Ferromanganese** 28.  
***Ferrum hydrogenio reductum*** 352.  
**Fette Oele** 672.  
***Feu lorrain*** 311.  
**Feuer, flüssiges** 311.  
**Feuerungen** 917.  
**Feuerungen, rauchverzehrende** 919.  
**Fette, thier.** 857.  
**Firniss** 844.  
**Flachs** 748.  
**Flammenofen zur Giesserei** 36.  
**Flammenschutzschichte** 853.  
**Flechterspiritus** 642.  
**Fleisch** 663.  
**Fleischbase** 665.  
**Fleischconservation** 663.  
**Fleischextract** 663.  
**Fontaine-Pulver** 319.  
***Fonte malléable*** 42.  
**Förmerei** 48.  
**Frankfurter Schwarz** 877.  
**Frischeisen** 85.  
**Frischprocess** 85.  
**Fruchtsyrup** 603.  
**Gährung** 610.  
**Gährbottiche** 628.  
**Gährungskohlensäure** 267.  
**Gaize** 523.  
**Galvanotechnik** 179.  
**Garancine** 757.  
**Garmachen des Kupfers** 155.  
**Gas** 873.  
**Gasbeleuchtung** 873.  
**Gasbrenner** 899.  
**Gasdruckregistrator** 891.  
**Gasfeuerung** 396. 497. 523. 917. 921.  
**Gashahn** 895.  
**Gaskalkofen** 523.  
**Gaslöthen** 167.  
**Gasofen** 922.  
**Gasregeneratoren** 66.  
**Gasretorte** 899.  
**Gasrückstände** 321.  
**Gaszünder** 901.  
**Gebäluseluft** 19.  
**Generatorfeuerung** 921.  
**Gerberei** 836.  
**Gerbsäure** 383. 836.  
**Gerste** 632.  
**Gerstenhöfer's Ofen** 213. 217.  
**Gespinnstfasern** 710.  
**Gespinnstfasern, indische** 737.  
**Getreide** 531.  
**Getreideschälmaschine** 538.  
**Gichthut** 21.  
**Giesserei** 33.  
**Glas** 396.  
**Glasfabrikation** 396. 468.  
**Glasofen** 397.  
**Glasperlen** 456.  
**Glasschmelzofen** 397.  
**Glasversilberung** 453.  
**Glimmer** 525.  
**Glimmerfabrikate** 525.  
***Glovers Tower*** 222.  
**Glühofen** 49.  
**Glycerin** 375. 376.  
**Glycose** 598. 599.  
**Gold** 103. 118.  
**Goldamalgamation** 118. 121.  
**Goldähnliche Legirung** 163.  
**Golddruck** 825.  
**Golderze** 122.  
**Goldprobe** 123.  
**Goldrubinglas** 430.  
**Goldcheidung** 124. 126.  
**Grahambrot** 564.

- Graphit 81. 265.  
 Graphitbildung 81.  
 Grünstein 521.  
 Gulal 558.  
 Guss, schmiedbarer 44.  
 Gusseisen 3. 44.  
 Gussstahl 57.  
 Gutta percha 847.  
 Gyps 520. 521.  
 Haematoxylin 756.  
 Hallogenin 691.  
 Hanf 748.  
 Harnstoff 225.  
 Hartguss 33.  
 Hasenclever's Röstofen 214.  
 Henderson's Process 72. 73.  
 Hefe 610. 618.  
 Heizung 911.  
 Hildesheimer Silberfund 116.  
 Himalayathée 682.  
 Hohofen 14. 16. 18. 19.  
 Hohöfen, kokende 14.  
 Hohofenschlacken 21.  
 Holzconservation 848.  
 Holzessig 659.  
 Holzgeist 659. 833.  
 Holzschleiferei 833.  
 Holzstoff 833.  
 Hopfen 633.  
 Hopfenextract 643.  
 Horsford-Liebig's Brot 565.  
 Hydraul. Mörtel 503.  
 Hydrometallurgie des Kupfers 126. 132. 134.  
 Hydrometallurgie des Silbers 107.  
 Hygiene 695.  
 Jagdpulver 314.  
*Jaune mandarin* 878.  
 Indig 748. 806. 807.  
 Indigotin 751.  
 Indigprüfung 753.  
 Indigweiss 753.  
 Indophan 790.  
 Jod 259. 302.  
 Jodecyan 259.  
 Jodfabrikation in Peru 302.  
 Jodgrün 807.  
 Jodkalium 293.  
 Jodwasserstoffsäure 259.  
 Isonitril 373.  
 Jute 737.  
 Kadmium 356.  
 Kaffee 681.  
 Kainit 293.  
 Kali 279.  
 Kalipermanganat 279.  
 Kalisalze 279. 293.  
 Kalk 326.  
 Kalkofen 523.  
 Kalkstein 503.  
 Kalucz 293.  
 Kaolin 457.  
 Kartoffelprobe 556.  
 Kautschuk 847.  
 Keramik 456.  
 Kesselspeisewasser 689.  
 Kesselstein 689. 692.  
 Kiese 21.  
 Kiese, kupferhaltige 134.  
 Kitt 847.  
 Klären 457.  
 Knallquecksilber 360.  
 Knochen, Entfetten derselben 678.  
 Knochenkohle 605.  
 Kobalt 191.  
 Kobaltpräparate 358.  
 Kobaltultramarin 358.  
 Kochsalz 293.  
 Kochsalzlaugerei 107.  
 Kohle in der Förmerei 48.  
 Kohlen 912.  
 Kohlenoxyd 79.  
 Kohlensäure 267.  
 Kohlenstoff 264.  
 Kohlenstoff im Eisen 3. 92.  
 Kohlenverbrauch bei der Metallgewinnung 931.  
 Kohlenziegel 914.  
 Koks 914.  
 Koks-Hohofen 14.  
 Koksöfen 914. 916.  
 Körperfarben 338.  
 Krapp 756.  
 Krappextract 756.  
 Krappcultur 756.  
 Kreosot 787.  
 Kriegspulver 314.  
 Kryolith 341. 342.  
 Kupfer 126.  
 Kupferdarstellung, durch Bessemern 154.  
 Kupfergewinnung, hydrometallurg. 126 132. 134.  
 Kupferhüttenbetrieb 139. 155.  
 Kupferkies 134. 154.  
 Kupferlegierungen 157.  
 Kupfermangan 161.  
 Kupferröstofen 143.  
 Kupolofen 35.  
 Laminne's Patent 342.  
 Lampen 872.  
 Lampendocht 872.  
 Lappenfärberei 810. 813.  
 Lokao 756.  
 Leder 836.

- Legirungen 157.  
 Leim 839.  
 Leim, vegetabil. 843.  
 Leimgallerte 839.  
 Leimfabrikation 844.  
 Leinöl 844.  
 Leuchtstoffe 854.  
 Liasschiefer 914.  
 Liernur's System 695.  
 Linsen, opt. 529.  
 Literatur 197. 264. 299. 321. 376. 378.  
     392. 393. 394. 529. 556. 659. 663.  
     671. 709. 730. 829. 839. 912.  
 Lithofracteur 312.  
 Löthen mit Gas 166.  
 Loth, gelbes 169. 174.  
 Lüften des Mostes 625.  
 Mahlgänge 540.  
 Mais 643.  
 Maische 636.  
 Malgrund 499.  
 Malz 632.  
 Mandaringelb 878.  
 Manganeisen 27. 29. 32.  
 Mangan im Eisen 13.  
 Manganpräparate 353.  
 Manganprocess 250.  
 Marklisiren 624.  
 Martinstahl 85. 87.  
 Maulbeerblätter 723.  
 Meerschäum 524.  
 Mehl 530.  
 Mehl, desintegrirtes 546.  
 Mehlaufbewahrung 555.  
 Mehlfabrikation 556.  
 Mehprüfung 554. 555.  
 Mehlsichtmaschinen 546.  
 Melasse 588. 591. 592. 608.  
 Melassenanalysen 592.  
 Mercersiren 805.  
 Mennige 363.  
 Messing 164. 165.  
 Metallbrokate 527.  
 Metalle 1.  
 Metallprüfung 170. 173.  
 Metallometer 171.  
 Metallurgie 1.  
 Milch 664. 671.  
 Milchconservation 664.  
 Milchextract 670.  
 Milchsäure 637. 639.  
 Mineralöl 859.  
 Mischgas 879.  
 Molybdänsäure 758.  
 Mostlüften 625.  
 Mörtel 521.  
 Mörtelmühle 521.  
 Mühlwesen 544.  
 Münzen 117.  
 Münzwesen 174.  
 Nahrungsmittel 530.  
 Naphtalin 787.  
 Naphtalinfarben 787.  
 Natrium 3. 320.  
 Natron, kohlenst. 230.  
 Natron, salpeters. 300.  
 Natronalaun 343.  
 Natronsalpeter 300.  
 Natronsalpeterpulver 315.  
 Nickel 190.  
 Nickellegirung 194.  
 Nickelplattirung 193.  
 Nitroglycerin 307. 309. 317.  
 Obstwein 631.  
 Oele 672.  
 Oelextraction 679.  
 Oelgas 873.  
 Oelsamen 672.  
 Oefen 917.  
 Ofenbruch 21.  
 Oleometer 674.  
 Optische Linsen 529.  
 Organische Präparate 365.  
 Oxalsäure 818.  
 Ozokerit 871.  
 Papier 830.  
 Papier, arsenhaltiges 835.  
 Paraffin 228. 858. 870.  
 Paraffinkerzen 872.  
 Pastriren 619. 622.  
 Patina 164.  
 Pattinsoniren 100.  
 Pergamentpapier 834.  
 Perlen 456.  
 Perret's Gährbottiche 628.  
 Perugummi 822.  
 Petiotisiren 624.  
 Petroleum 859.  
 Petroleum als Heizstoff 917.  
 Petroleumnaphta 861.  
 Petroleumprüfung 863.  
 Pfannenamalgame 105.  
 Pharaoschlange 320.  
 Phenylsäure 777. 778.  
 Phenylfarbstoffe 777. 781.  
 Phosphat 343.  
 Phosphor 261.  
 Phosphor im Eisen 12.  
 Phosphorbronze 162.  
 Phosphorsäure in Eisenerzen 13.  
 Phosphorite 261.  
 Photometrie 903.  
 Phtalsäure 781. 792.  
 Pichen 643.

- Pikratpulver 318.  
 Pikrinsäure 318. 809.  
 Pikrinsäurepulver 318.  
 Planrost 927.  
 Platin 196.  
 Pneumat. System 698.  
 Polarimeter 598.  
 Polarisationsapparat 596.  
 Porcellan 456.  
 Porcellanerde 456.  
 Pottasche 279.  
 Pounxa 322.  
*Poudre pellets* 303.  
 Preisaufgaben 174. 275. 528. 608. 802.  
 Puddeln 57.  
 Puddelmaschinen 61.  
 Puddelofen 57. 58. 64. 66.  
 Puddelstahl 57.  
 Pulver 303.  
 Pulverkügelchen 303.  
 Pyrite 21. 134. 154. 207.  
 Pyrite, kupferhaltige 134. 208.  
 Pyrometrie 457. 464.  
 Quecksilberchlorür 361.  
 Quecksilberpräparate 361.  
 Rauchverzehrende Feuerung 930.  
 Realgar 195.  
 Regeneration des Braunsteins 255.  
 Regeneration des Schwefels 208. 276.  
 Regenerativöfen 58. 66. 917.  
 Richardson's Process 56.  
 Ringofen 523.  
 Rost 928.  
 Röstofen 101. 200. 217.  
 Röstrückstände 21. 218.  
 Roheisen 3.  
 Rosanilin 806.  
 Rosolsäure 785. 786.  
 Rubinglas 430.  
 Rübenzucker 571. 608.  
 Saccharimetrie 598.  
 Sägespän-Schweissofen 927.  
 Salpeter 300.  
 Salpetersäure 221. 225. 260. 261. 300.  
 Salz 257. 294.  
 Salzproduktion 298. 299.  
 Sauerstoff 261. 263. 264.  
 Schafwolle 711.  
 Schiesspulver 303. 314.  
 Schiessbaumwolle 304. 307. 318.  
 Schleudermühle 544. 914.  
 Schlacken 21.  
 Schlichte 825.  
 Schmiedeeisen 78.  
 Schmieröl 846.  
 Schwefel 200.  
 Schwefel im Eisen 13.  
 Schwefel im Gase 880.  
 Schwefel aus Sodarückständen 208. 276.  
 Schwefelbarium 322.  
 Schwefelcadmium 356.  
 Schwefelcyanammon 278.  
 Schwefelkies 21. 207. 208.  
 Schwefelkohlenstoff 228.  
 Schwefelsäure 208. 221. 225. 226.  
 Schwefelsäure, rauchende 227.  
 Schwefelwasserstoff 229.  
 Schweizer Münzen 117.  
 Schweflige Säure 218. 219.  
 Scott's Cement 504. 521.  
 Seide 719. 813.  
 Seife 377. 378.  
 Sicherheitslampe 873.  
 Siemens' Ofen 58.  
 Signallampe 872.  
 Silicium im Eisen 8.  
 Silber 97.  
 Silber, sprödes 114.  
 Silber aus Pyriten 137.  
 Silberdruck 825.  
 Silberpräparate 364.  
 Silberextraction 107. 137.  
 Silberfund 116.  
 Silberscheidung 124.  
 Soda 230.  
 Sodafabrikation 230. 238. 243.  
 Sodaofen 230.  
 Sodarückstände 208.  
*Soudure autogène* 166.  
 Spectralanalyse 93. 681.  
 Spectrum der Bessemerflamme 93.  
 Spiritus 644.  
 Spodium 605.  
 Sprengpulver 314.  
 Stabeisen 56.  
 Stahl 81. 87.  
 Stahl, Bessemer- 84. 91. 93.  
 Stahl, Martin- 34. 87.  
 Stahlbronze 527.  
 Stahlgießerei 82.  
 Stahlöfen 89.  
 Stahlproduktion 95.  
 Stärke 556. 559.  
 Stärkezucker 599.  
 Stassfurter Kali-Industrie 279. 299.  
 Stearin 858.  
 Stearinkerzen 859.  
 Steine, künstl. 502.  
 Steinsalz 294.  
 Steinkohle 912. 922.  
 Steinkohlen-Hohofen 16.  
 Stereochromie 499.  
 Stetefeldt's Röstofen 101.  
 Strohstoff 830.

- Sulfat 342.  
 Sulfatofen 238.  
 Sumach 389.  
 Sumachgerbsäure 391.  
 Sunn 739.  
 Süvern's Masse 702.  
 Sylvin 293.  
 Talg 854.  
 Talmigold 157.  
 Tangentenphotometer 907.  
 Tannin 384. 625. 642. 836.  
 Tapeten, arsenhaltige 835.  
 Thallium 1.  
 Thee 681.  
 Theer 760.  
 Theerfarbstoffe 760.  
 Thierkohle 605.  
 Thon 468. 482. 486.  
 Thonbereitungsmaschine 488. 499.  
 Thone, feuerfeste 468. 470. 486.  
 Thonbrennofen 497.  
 Thonwaaren 499.  
 Titanhaltige Eisenerze 27.  
 Toif 911.  
 Torfkohle 912.  
 Torpedos 306. 321. 870.  
 Torpedos bei Oelbrunnen 870.  
 Traubenkernöl 672.  
 Traubenzucker 599.  
 Tretergas 877.  
 Türkischroth 814. 815.  
 Uebermangansaures Kali 279. 353.  
 Ultramarin 327. 336. 337.  
 Unverbrennliche Zeuge 829. 853.  
 Vacuum 633.  
 Verkbalten 192. 193.  
 Vergolden 180.  
 Verkupfern 165.  
 Vernickeln 190. 193.  
 Versilbern 181. 453.  
 Verzinnen 165. 180. 190.  
 Verzinken 193.  
 Wachsfirnis 230.  
 Wachspapier 230.  
 Walkererde 457.  
 Washoeprocess 105.  
 Wasser 683. 692.  
 Wasseranalyse 684.  
 Wasserdampf, dessen Einwirkung auf Eisenoxyd 81.  
 Wasserdichter Holzanstrich 853.  
 Wasserfilter 685. 686.  
 Wasserglas 456. 523.  
 Wasserstoffgas 264.  
 Weihrauch 846.  
 Wein 619.  
 Weinconservation 619.  
 Weinsäure 378. 818.  
 Weinstein 631.  
 Weizen 531.  
 Weldon's Process. 250.  
 Werkbleientsilberung 99.  
 Whitworthmetall 83.  
 Wismuth 197.  
 Wolframsäure 822.  
 Wolle 710.  
 Wollfärberei 803.  
 Wollschweisspotasche 293.  
 Zapfenlagermetall 163.  
 Zeugdruck 803.  
 Ziegel 489.  
 Ziegelmaschine 489.  
 Zink 183.  
 Zink, Entsilberung des Bleies durch dasselbe 97. 99.  
 Zinn 194.  
 Zinn, bleihaltiges 194.  
 Zinnbleirohr 190.  
 Zinnober 362.  
 Zucker 570.  
 Zuckerproduktion 570. 571.  
 Zuckerprüfung 598.  
 Zündhölzer 3. 933.  
 Zündhölzer, phosphorfrie 936. 939.  
 Zündhölzer, schwedische 934.  
 Zündrequisiten 3. 933.

Druck von Otto Wigand in Leipzig.









Druck von Otto Wigand in Leipzig.

51

AY 3 1913





FD. MAY 3 1913

